

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-82251

(P2003-82251A)

(43)公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 B 29/20		C 0 9 B 29/20	Z 4 C 0 5 0
C 0 7 D 231/56		C 0 7 D 231/56	F 4 C 0 6 5
471/04	1 0 6	471/04	1 0 6 C
			1 0 6 H
			1 0 6 Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 51 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-280550(P2001-280550)

(22)出願日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 伊藤 孝之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 深川 伸隆

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

最終頁に続く

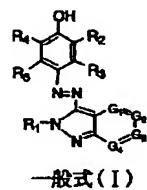
(54)【発明の名称】 緩環ピラゾリルアゾ色素及びそれを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57)【要約】

【課題】 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する色素、及び該色素を放出する画像形成化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表される色素、及び該色素を放出する画像形成化合物を含有するハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】



式中、R₁はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、R₂、R₃、R₄、R₅はそれぞれ水素原子または置換基を示し、R₂とR₃およびR₄とR₅はそれぞれ結合して環を形成してもよい。G₁～G₄は

それぞれC(R₆)または窒素原子を示し、R₆は水素原子または置換基を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される色素。

【化1】



一般式(I)

式中、R₁はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、R₂、R₃、R₄、R₅はそれぞれ水素原子または置換基を示し、R₂とR₃およびR₄とR₅はそれぞれ結合して環を形成してもよい。G₁～G₄はそれぞれC(R₆)または窒素原子を示し、R₆は水素原子または置換基を示す。

【請求項2】 下記一般式(II)で表される色素。

【化2】



一般式(II)

式中、R₁はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、G₁～G₄はそれぞれC(R₆)または窒素原子を示し、R₆は水素原子または置換基を示す。R₇は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基またはアミノカルボニルアミノ基を示し、R₈は水素原子または-NHZを示し、Zはアシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。

【請求項3】 支持体上に下記一般式(III)で表される画像形成化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(III) (Dye-X)_q-Y

式中、Dyeは下記一般式(I')で表される色素またはその前駆体を示し、Xは、下記一般式(I')におけるR₁～R₆の少なくとも一つと結合し、現像に対応または逆対応してX-Y結合が切断されることにより色素成分の拡散性に差を生じさせるような性質を有する基を示す。qは1または2であり、qが2のとき、それぞれのDye-Xは同じであっても異なっていてもよい。

【化3】

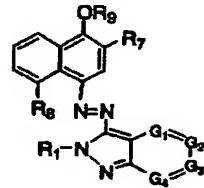


一般式(I')

式中、R₁はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、R₂、R₃、R₄、R₅はそれぞれ水素原子または置換基を示し、R₂とR₃およびR₄とR₅はそれぞれ結合して環を形成してもよい。G₁～G₄はそれぞれC(R₆)または窒素原子を示し、R₆は水素原子または置換基を示す。R₉は水素原子、1価のカチオンまたは加水分解しうる基を示す。

【請求項4】 請求項3記載のハロゲン化銀写真感光材料において、前記一般式(III)中のDyeが、前記一般式(I')に代えて、下記一般式(II')で表される色素またはその前駆体であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化4】



一般式(II')

式中、R₁、R₉およびG₁～G₄は前記と同義であり、R₇は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基またはアミノカルボニルアミノ基を示し、R₈は水素原子または-NHZを示し、Zはアシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。R₁、R₆、R₇、R₈の少なくとも一つとXが結合する。

【請求項5】 請求項3または4に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を、アルカリ処理液を展開して現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 請求項3または4に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 請求項3または4に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を、難溶性金属塩と該金属塩の錯化剤によるアルカリの存在下で現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な縮環ピラゾールアゾ色素および該色素を放出する画像形成化合物を含有するカラー感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDやCMOSなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいて、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないとこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

【0004】このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を搜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なシン色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢な色素であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0005】電子写真方式を利用したカラーコピア、カ

ラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、特にOver Head Projector（以下OHP）で使用される際に問題となる高い透過性（透明性）、及びトナー製造時、画像形成時、使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが特開昭62-157051号、同62-255956号及び特開平6-118715号に開示されているが、これらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、染料を着色材として使用したトナーが特開平3-276161号、同7-209912号、同8-123085号に開示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性や耐熱性に問題があった。

【0006】感熱転写記録は、装置が小型で低コスト化が可能のこと、操作や保守が容易であること、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転写記録で使用される色素に要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、画像形成時の耐熱性、熱移行性と転写後の定着性の両立、得られた画像の各種堅牢性が挙げられるが、従来知られていた色素ではこれらの性能をすべて満足するものはない。例えば定着性と耐光性を改良する目的から、熱拡散性色素を予め受像材料中に添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感熱転写記録材料及び画像形成方法が特開昭60-2398号等で提案されているが、形成されるキレート色素の吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用することによる環境上の問題もある。

【0007】カラーフィルタは高い透明性が必要とされるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルタ色の染料で染色する方法を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造することができる。染色法の他にも米国特許4,808,501号や特開平6-35182号などに記載されたポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルターを製造する事ができる。これらの方法は染料を使用するために透過率が高く、カラーフィルタの光学特性は優れているが、染料の耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れかつ透明性の高い色素が望まれていた。一方、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料が用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルタでは染料のような光学特性を得ることは困難であった。

【0008】上記の各用途で使用する色素には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、製造条件、画

像形成条件および使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光係数が大きいこと等が挙げられる。

【0009】これまで上記用途で使用するシアン色素としては、殆どの場合、色相と光堅牢性に優れたフタロシアニン系の色素が使用されているが、酸化性ガス、特にオゾンに対しては充分な堅牢性を有していないことから改良が望まれている。特開2000-303009号にはスルホフタルイミドを原料に用いたテトラスルホフタロシアニンによって酸化性ガスに耐性を持たせる技術が開示されているが、オゾンに対しては未だ充分なレベルの堅牢性を持つには至っていない。

【0010】一方、塩基性条件下での現像の結果として画像形成化合物自身とは異なる拡散性を有するアゾ色素を与える画像形成化合物を用いたカラー拡散転写写真法が従来よりよく知られている。例えば、シアン色素を放出する画像形成化合物としてはU.S.3,942,987号、同4,013,635号、同4,273,708号等に記載されたものである。

【0011】しかし、これらの先行文献に示されている化合物はいずれもフェニルアゾ基のパラ位にニトロ基を有しており、現像処理中に還元されて変色する欠点を持つことが知られている。また、一般にニトロ基を有するアゾ色素は光還元性を有するため画像の光堅牢性が良好ではない。さらに、これらの画像形成化合物を感光性ハロゲン化銀乳剤と同一層に含有させた場合には、銀現像を抑制する現象が観察されることがあり、その原因もニトロ基によるものと推定されている。

【0012】ニトロ基の無いアニリン系ジアゾ成分を用いたシアンアゾ色素画像形成化合物としては特開昭53-6227号、同60-93434号、同60-87134号、同60-257579号等に記載があるが、これらの文献に記載されている化合物から放出される色素はシアン色素としては浅色であり色再現性上十分ではなく、また良好なグレイバランスを得るために画像形成化合物を余分に使用しなければならないなどの欠点を有していた。

【0013】以上のような欠点を克服するものとして、特開平3-114042号、同7-219180号、特開昭60-14243号および特開平11-125888に開示されているアゾ色素が知られているが、色相および光堅牢性に関してはさらに改良が望まれていた。これらの中で、色相および光堅牢性に関しては特開平11-125888に記載のベンゾイソチアゾリルアゾ色素を放出する化合物が最も優れていたが、該特許記載の画像形成化合物をアルカリ処理液を展開して現像することを特徴とするカラー拡散画像形成方法に応用した場合、放出色素の転写性不足に起因して十分な転写濃度が得られないという問題があった。

【0014】本発明者らは、縮環ピラゾリルアゾ色素周辺を種々検討した結果、縮環構造を含むフェノールカプ

ラーとの組み合わせにおいて、1-H体は、例えば Egyptian J. Chemical (2000), 43(2), 165-175, Chemical Pap. (1996), 50(6), 341-344等において公知であり、シアン色素としては浅色であるのに対し、1位の窒素原子がアルキル基やアリール基等で置換された縮環ピラゾリルフェノールアゾ色素がシアン色素として良好な色相、堅牢性を示し、上記カラー拡散画像形成方法に応用した場合にも良好な性能を示すことを見出すに至った。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、1) 工業・農業・医療・学術などに用いる有用な有機化合物あるいはその中間体となり得る特定の構造の新規な色素化合物を提供し、2) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規な色素を提供し、3) 該色素を放出する画像(特にシアン画像)形成化合物を提供し、4) 該画像形成化合物によって色再現性、光堅牢性、発色性が向上したハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供し、5) 該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、下記(1)～(7)により前述の目的を効果的に達成し、先行技術の欠点を十分に改良できることを見出した。

(1) 下記一般式(I)で表される色素。

【0017】

【化5】



一般式(I)

【0018】式中、R₁はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を示し、R₂、R₃、R₄、R₅はそれぞれ水素原子または置換基を示し、R₂とR₃およびR₄とR₅はそれぞれ結合して環を形成してもよい。G₁～G₄はそれぞれC(R₆)または窒素原子を示し、R₆は水素原子または置換基を示す。

(2) 下記一般式(II)で表される色素。

【0019】

【化6】



一般式(II)

【0020】式中、R₁およびG₁～G₄は前記と同義であり、R₇は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基またはアミノカルボニルアミノ基を示し、R₈は水素原子または-NHZを示し、Zはアシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を示す。

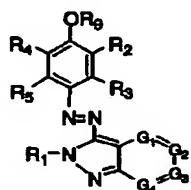
(3) 支持体上に下記一般式(III)で表される画像形成化合物を少なくとも1種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(III) (Dye-X)_q-Y

式中、Dyeは下記一般式(I')で表される色素またはその前駆体を示し、Xは、下記一般式(I')におけるR₁～R₆の少なくとも一つと結合し、現像に対応または逆対応してX-Y結合が切断される単なる結合または連結基を示し、Yは画像状に潜像を有する感光性銀塩の反応に対応または逆対応してX-Y結合が切断されることにより色素成分の拡散性に差を生じさせるような性質を有する基を示す。qは1または2であり、qが2のとき、それぞれのDye-Xは同じであっても異なっていてもよい。

【0021】

【化7】



一般式(I')

【0022】式中、R₁～R₅およびG₁～G₄は前記と同義であり、R₉は水素原子、1価のカチオンまたは加水分解し得る基を示す。

(4) (3)項記載のハロゲン化銀写真感光材料において、前記一般式(III)中のDyeが、前記一般式(I')に代えて、下記一般式(II')で表される色素またはその前駆体であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0023】

【化8】



一般式(II')

【0024】式中、R₁、R₇、R₈、R₉およびG₁～G₄は前記と同義であり、R₁、R₆、R₇、R₈の少なくとも一つとXが結合する。

(5) (3)または(4)項に記載のハロゲン化銀カラーワイド感光材料を、アルカリ処理液を展開して現像することを特徴とする画像形成方法。

(6) (3)または(4)項に記載のハロゲン化銀カラーワイド感光材料を熱現像することを特徴とする画像形成方法。

(7) (3)または(4)項に記載のハロゲン化銀カラーワイド感光材料を、難溶性金属塩と該金属塩の錯化剤によるアルカリの存在下で現像することを特徴とする画像形成方法。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明で用いられる一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)、一般式(I')又は一般式(II')で表される化合物についてさらに詳しく述べる。一般式(I)においてR₁はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、好ましくはアルキル基又はアリール基であり、より好ましくはアルキル基である。

【0026】R₁で表されるアルキル基は炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6の直鎖、分岐鎖または環状の置換または無置換のアルキル基(例えばトリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、t-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル等)を表す。

【0027】R₁で表されるアルケニル基は炭素数2～30の、好ましくは炭素数2～12の、より好ましくは炭素数2～6の鎖状または環状の置換または無置換のアルケニル基(例えば、ビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等)を表す。R₁で表されるアルキニル基は炭素数2～30の、好ましくは炭素数2～12の、より好ましくは炭素数2～6の置換または無置換のアルキニル基(例えば、エチニル、1-プロピニル等)を表す。R₁で表されるアリール基は炭素数6～30の、好ましくは炭素数6～15の、より好ましくは炭素数6～10の置換または無置換のアルキニル基(例えば、フェニル、ナフチル、アントリル等)を表す。

【0028】R₁で表されるヘテロ環基は炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～15の、より好ましくは炭素数1～6の置換または無置換のヘテロ環基(ヘテロ原子

としては例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上、好ましくは1個～9個含み、3ないし12員環の単環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、2-モルホリニル、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル、1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル、1, 2, 4-オキサジアゾール-5-イル等)を表す。R₁で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基およびヘテロ環基の置換基としては例えば以下のR₂～R₅の説明で述べる置換基を挙げることができる。

【0029】R₂、R₃、R₄、R₅はそれぞれ水素原子または置換基を表し、R₂とR₃およびR₄とR₅はそれぞれ結合して環を形成してもよい。R₂～R₅で表される置換基としては、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、七ブチル、七-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル等)、炭素数2～30の、好ましくは炭素数2～12の、より好ましくは炭素数2～6の鎖状または環状のアルケニル基(例えば、ビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等)、炭素数2～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数2～6のアルキニル基(例えば、エチニル、1-プロピニル等)、炭素数6～30の、好ましくは炭素数6～15の、より好ましくは炭素数6～10のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、アントリル等)、

【0030】炭素数1～30、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～7のアシルオキシ基(例えば、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12のより好ましくは炭素数1～6のカルバモイルオキシ基(例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～7のカルボンアミド基(例えば、ホルムアミド、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、ベンズアミド等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6のカルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、N, N-ジエチルカルバモイル、N-メシルカルバモイル等)、

【0031】炭素数0～30の、好ましくは炭素数0～12の、より好ましくは炭素数0～6のスルファモイル基(例えば、N-メチルスルファモイル、N, N-ジメ

チルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等)、炭素数6～30の、好ましくは炭素数6～15の、より好ましくは炭素数6～10のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等)、炭素数7～30の、好ましくは炭素数7～15の、より好ましくは炭素数7～10のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等)、炭素数2～30の、好ましくは炭素数2～12の、より好ましくは炭素数2～6のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、

【0032】炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12のより好ましくは炭素数1～6のN-アシルスルファモイル基(例えば、N-アシルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6のアルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、2-メトキシエトキシスルホニル等)、炭素数6～30の、好ましくは炭素数6～15の、より好ましくは炭素数6～10のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル等)、炭素数2～30の、好ましくは炭素数2～12の、より好ましくは炭素数2～6のアルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ等)、

【0033】炭素数6～30の、好ましくは6～15の、より好ましくは炭素数6～10のアリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ等)、炭素数0～30の、好ましくは炭素数0～12の、より好ましくは炭素数0～6のアミノ基(例えば、アミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、アニリノ、モルホリノ等)、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6のアルキルスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル等)、炭素数6～30の、好ましくは炭素数6～15の、より好ましくは炭素数6～10のアリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスルフィニル、p-トルエンスルフィニル等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ、シクロヘキシルチオ等)、

【0034】炭素数6～30の、好ましくは6～15の、より好ましくは炭素数6～10のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましく

は炭素数1～6のウレイド基（例えば、ウレイド、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイド等）、炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～6のヘテロ環基（ヘテロ原子として例えば、窒素、酸素およびイオウ等を1～9個、好ましくは1～3個含み、3乃至12員環の、好ましくは5乃至7員環の単環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホリル、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等）、

【0035】炭素数1～30の、好ましくは炭素数1～12の、より好ましくは炭素数1～7のアシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、トリフルオロアセチル等）、炭素数0～30の、好ましくは炭素数0～12の、より好ましくは炭素数0～6のスルファモイルアミノ基（例えば、N-メチルスルファモイルアミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等）、炭素数3～30の、好ましくは炭素数3～12の、より好ましくは炭素数3～6のシリル基（例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）があげられる。上記の置換基はさらに置換基を有していてもよく、その置換基の例としてはここで挙げた置換基が挙げられる。また、これらの置換基は互いに結合して縮合環を形成しても良い。

【0036】 $G_1 \sim G_4$ はそれぞれC(R_6)または窒素原子を表し、 R_6 は水素原子または置換基を表す。 R_6 で表される置換基は上記 $R_2 \sim R_5$ の説明で述べた置換基と同義である。 $G_1 \sim G_4$ は R_6 の σ_p 値の合計が0～2の範囲から選ばれることができが好ましく、より好ましくは0.5～1.5の範囲から選ばれるものである。尚、我々が鋭意検討を重ねた結果、 R_6 の σ_p 値が0.5のときC(R_6)とNとがほぼ同等の電子効果を有するという結論に至った。従い、 $G_1 \sim G_4$ が窒素原子を表すときは $\sigma_p=0.5$ として計算するものとする。

【0037】ここで、ハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lang's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)、ケミカルレビュー(91卷)、165～195頁(1991年)等に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の

成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。

【0038】 $R_2 \sim R_5$ の好ましい組み合わせとしては例えば(R_2, R_3, R_4, R_5)=(アシルアミノ基、水素原子、アシルアミノ基、水素原子；それぞれのアシルアミノ基は同じであっても異なるてもよい)、(アシルアミノ基、水素原子、水素原子、アシルアミノ基；それぞれのアシルアミノ基は同じであっても異なるてもよい)、(アシルアミノ基、水素原子、アルキル基、水素原子)、(アシルアミノ基、水素原子、アルコキシ基、水素原子)、(アシルアミノ基、水素原子、ハロゲン原子、水素原子)、(アシルアミノ基、水素原子、水素原子、アルキル基)、(アシルアミノ基、水素原子、水素原子、アルコキシ基)、(アシルアミノ基、水素原子、水素原子、ハロゲン原子)等が挙げられるが、一般式(II)で表される態様が最も好ましい。

【0039】一般式(II)において、 R_1 および $G_1 \sim G_4$ は上記と同義であり、 R_7 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基およびアミノカルボニルアミノ基を表し、 R_8 は水素原子または-NHZを表し、Zはアシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基を表す。(R_7 およびZで述べた置換基の詳しい説明は上述の $R_2 \sim R_5$ の説明で述べたものと同義である。)

R_7 は好ましくはアシルアミノ基、カルバモイル基またはスルファモイル基であり、より好ましくはアシルアミノ基である。 R_8 は好ましくは-NHZであり、Z=アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基がより好ましい。

【0040】次に一般式(III)で表される画像形成化合物について説明する。一般式(III)において、Dyeは前記一般式(I')（好ましくは前記一般式(II')）で表される色素またはその前駆体を表し、 $R_1 \sim R_8$ および $G_1 \sim G_4$ は上記と同義を表す。 R_9 は水素原子、一価のカチオンまたは加水分解しうる基を表す。 R_9 で表される一価のカチオンとしては例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 $N(CH_3)_4^+$ などが挙げられる。 R_9 で表される加水分解されうる基としては例えば、アシル基、スルホニル基などが挙げられる。(アシル基およびスルホニル基の詳しい説明は上述の $R_2 \sim R_5$ の説明で述べたものと同義である。)

【0041】qは1または2であり、qが2のときDye-Xは同一であっても異なるてもよいが、好ましくはqは1である。Xは、前述の一般式(I')または一般

式(II')におけるR₁～R₈の少なくとも一つと結合し、現像に対応または逆対応してX-Y結合が切断される単なる結合または連結基を表すが、Xが表す連結基は-N(J₁)-(J₁は水素原子、アルキル基又は置換アルキル基を表す)、-SO₂-、-CO-、アルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフチレン基、置換ナフチレン基、-O-、-SO-及びこれらの2価の残基を2つ以上組み合わせて得られる基が代表例であり、それの中でも好ましいものは-NJ₁-SO₂-、-NJ₁-CO-や-J₂-(L)_k-(J₃)_r-で表される基であり、J₂及びJ₃はそれぞれアルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフチレン基、置換ナフチレン基を表し、Lは-O-、-SO-、-SO₂-、-CO-、-SO₂NH-、-NHSO₂-、-CONH-、-NHCO-を表し、kは0又は1を表し、rは1又は0を表す。また、-NJ₁-SO₂-や-NJ₁-CO-と-J₂-(L)_k-(J₃)_r-とを組み合わせたものも好ましい。一般式(1)において、DyeとYの結合様式はDye-SO₂NH-Yの形のものが特に好ましい。

【0042】次にYについて説明する。Yは潜像を有する感光性ハロゲン化銀に対応または逆対応してY-X結合が切断する性質を持つ基を表す。このような基は色素の拡散転写を利用する写真化学の分野では公知であり、例えば米国特許第5,021,334号(特開平2-184852号)に記載されている。

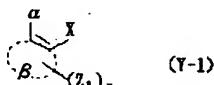
【0043】Yについて詳しく説明する(但し、以下に示す各式にはXを含めて記述した)。

(1) Yとしてまず現像に対応して写真有用性基を放出するネガ作用性レリーサーが挙げられる。

【0044】ネガ作用性レリーサーに分類されるYとしては酸化体から写真有用性基を放出するレリーサー群が知られている。このタイプのYの好ましい例として下記式(Y-1)が挙げられる。

【0045】

【化9】



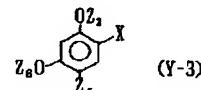
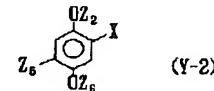
【0046】式中、βはベンゼン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、このベンゼン環には飽和あるいは不飽和の炭素環、複素環が縮環していくても良い。αは-OZ₂または-NHZ₃を表し、ここでZ₂は水素原子または加水分解により水酸基を生じさせる基を表し、Z₃は水素原子、アルキル基、アリール基、または加水分解によりアミノ基を生じさせる基を表す。Z₁は置換基を有していても良いアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、スルホニル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、ヘテロ環基またはシアノ基、ハロゲン原子を表し、αは正の整数を表す。

し、αが2以上であるとき、Z₁は全て同じであっても異なっていても良い。式(Y-1)については-Xは-NHSO₂Z₄で表される基でありZ₄は2価の基を表す。

【0047】式(Y-1)の更に好ましい基として下記式(Y-2)または式(Y-3)が挙げられる。

【0048】

【化10】



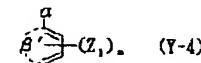
【0049】式中、Z₂、Xは式(Y-1)で述べたと同義である。Z₅、Z₆はアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、これらは置換基を有しても良い。さらに好ましくはZ₅は2級又は3級のアルキル基であり、Z₅とZ₆の炭素数の和が20以上50以下であるものが好ましい。

【0050】これらの具体例は米国特許4,055,428号、同4,336,322号、特開昭51-113624号、同56-16131号、同56-71061号、同56-71060号、同56-71072号、同56-73057号、同57-650号、同57-4043号、同59-60439号、特公昭56-17656号、同60-25780号に記載されている。

【0051】また別なYの例として式(Y-4)が挙げられる。

【0052】

【化11】



【0053】式中、α、X、Z₁、aは式(Y-1)で述べたと同義である。βはベンゼン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、このベンゼン環には飽和あるいは不飽和の炭素環、複素環が縮環していくても良い。

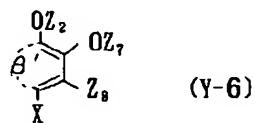
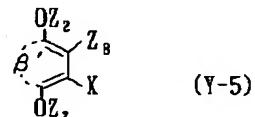
【0054】式(Y-4)で表される基のうちαが-OZ₂であって、βがナフタレン骨格を形成しているものが好ましい。具体的には米国特許3,928,312号、同4,135,929号に記載されている。

【0055】また式(Y-1)又は式(Y-2)と同様の反応によって写真有用性基を放出するレリーサーとして特開昭51-104343号、同53-46730号、同54-130122号、同57-85055号、同53-3819号、同54-48534号、同49-64436号、同57-20735号、特公昭48-32129号、同48-39165号、米国特許3,443,934号に記載されている基が挙げられる。

【0056】別な反応機構により酸化体から写真有用性基を放出する化合物としては式(Y-5)または(Y-6)で表されるハイドロキノン誘導体が挙げられる。

【0057】

【化12】



【0058】式中、 β' は式(Y-4)で Z_2 は式(Y-1)で述べたと同義であり、 Z_7 は Z_2 と同義であり、 Z_{11} は Z_1 で述べた置換基または水素原子を表す。 Z_2 と Z_7 は同じであっても異なっていても良い。この種の具体例は米国特許3,725,062号に記載されている。

【0059】この種のハイドロキノン誘導体レリーサーの分子内に求核性基を有するものも挙げられる。具体的には特開平4-97347号に記載されている。

【0060】また別なYの例としては米国特許3,443,939号に記載されているp-ヒドロキシジフェニルアミン誘導体や、米国特許3,844,785号、同4,684,604号、R. D. 誌128号22頁に記載されているヒドラジン誘導体が挙げられる。

【0061】更にネガ作用性レリーサーとしては下記式(Y-7)が挙げられる。

【0062】

【化13】



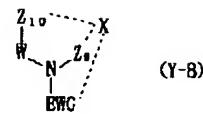
【0063】式中、Coupはp-フェニレンジアミン類、p-アミノフェノール類の酸化体とカップリングする基、即ち写真用カプラーとして知られている基を表す。具体例は英国特許1,330,524号に記載されている。

【0064】(2) 次にYとしては現像に逆対応して写真有用性基を放出するポジ作用性レリーサーが挙げられる。

【0065】ポジ作用性レリーサーとしてはまず処理時に還元されると機能を発現するレリーサーが挙げられる。このタイプのYの好ましい例としては下記式(Y-8)が挙げられる。

【0066】

【化14】

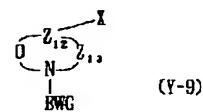


【0067】式中、EWGは還元性物質から電子を受け取る基を表す。Nは窒素原子を表し、Wは酸素原子、硫黄原子または $-M Z_{11}$ を表しEWGが電子を受け取った後このN-W結合が開裂する。Z₁₁はアルキル基、アリール基を表す。Z₉、Z₁₀は単なる結合手あるいは水素原子以外の置換基を表す。実線は結合を表し、破線はこの内の少なくとも一つが結合していることを表す。

【0068】式(Y-8)で表される基のうち好ましいものとして式(Y-9)が挙げられる。

【0069】

【化15】

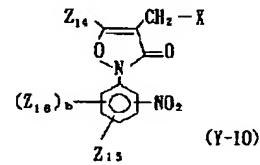


【0070】式中、Oは酸素原子を表し(即ち(Y-8)中のWが酸素原子)、Z₁₂はN-O結合を含む複素環を形成し、かつN-O結合の開裂に引き続いてZ₁₂-X結合が切断する性質を有する原子団を表す。Z₁₂は置換基を有していても良くまた飽和あるいは不飽和の環が縮環していても良い。Z₁₃は-CO-または-SO₂-を表す。

【0071】式(Y-9)のうち更に好ましい基として式(Y-10)が挙げられる。

【0072】

【化16】



【0073】式中、Z₁₄はアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、Z₁₅はカルバモイル基、スルファモイル基を表し、Z₁₆はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基を表し、bは0から3の整数を表す。また式中のニトロ基の置換位置は窒素原子に対してオルトまたはパラである。さらにZ₁₅が炭素数12以上30以下のアルキル基で置換されたカルバモイル基またはスルファモイル基であるものが最も好ましい。

【0074】このタイプのYの具体例は特開昭62-215,270号、米国特許4,783,396号に記載されている。

【0075】また別な還元をされて機能を発現するポジ

作用性レリーサーとしては米国特許4,139,379号や同4,139,389号に記載されているBEND化合物や、英国特許11,445号に記載されているCaurquin化合物、特開昭54-126535号、特開昭57-84453号に記載のレリーサーが挙げられる。

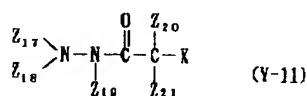
【0076】式(Y-8)で表されるYに代表されるようなこれら被還元性のレリーサーを使用するときは還元剤を併用するが、同一分子内に還元性基を含有させたLDA化合物も挙げられる。これは米国特許4,551,423号に記載がある。

【0077】またポジ作用性レリーサーには還元体として感光材料中に含有させ、処理時に酸化されると失活するタイプのものもある。このタイプのレリーサーとしては特開昭51-63618号や米国特許3,980,479号に記載のFields化合物も特開昭49-111628号、同52-4819号、米国特許4,199,354号に記載のHinshaw化合物が挙げられる。

【0078】このタイプのYの例として式(Y-11)も挙げられる。

【0079】

【化17】

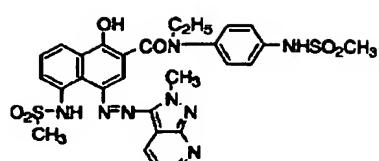


【0080】式中、Z₁₇、Z₁₉は水素原子もしくは置換または無置換のアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表し、Z₁₈はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基を表し、Z₂₀、Z₂₁は水素原子または置換または無置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。具体的には特開昭62-245270号、同63-46450号に記載がある。

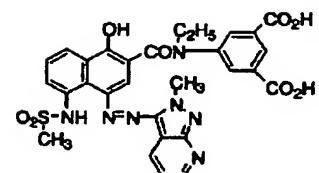
【0081】また別な機構のポジ作用性レリーサーとしてはチアゾリジン型レリーサーが挙げられる。具体的には米国特許4,468,451号、特開平7-159962号に記載されている。以下に本発明の一般式(I)、(II)で表される色素および一般式(III)で表される画像形成化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0082】

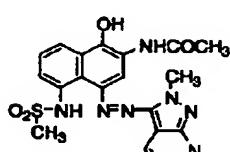
【化18】



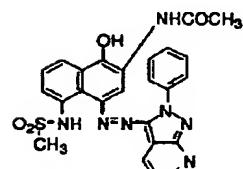
DYE-1



DYE-2



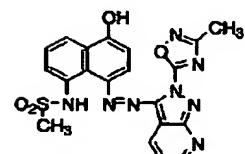
DYE-3



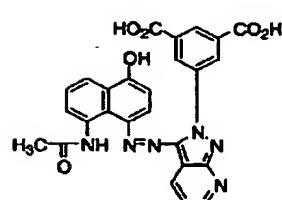
DYE-4



DYE-5



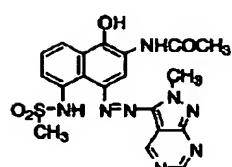
DYE-6



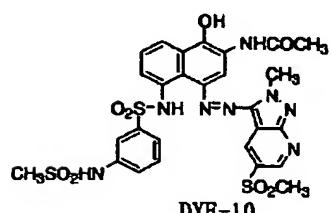
DYE-7



DYE-8



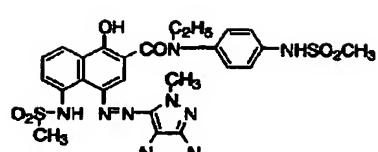
DYE-9



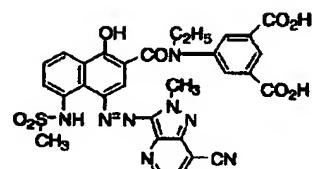
DYE-10

【0083】

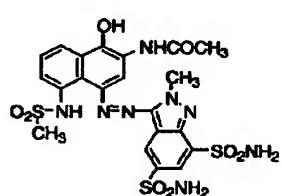
【化19】



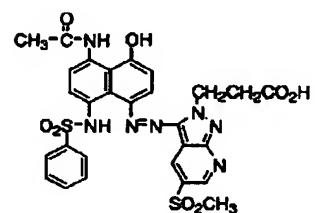
DYE-11



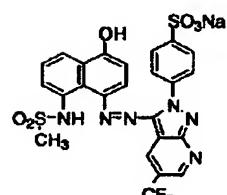
DYE-12



DYE-13



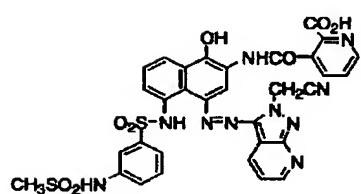
DYE-14



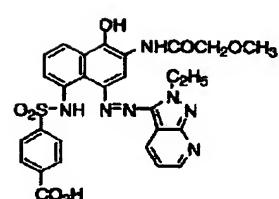
DYE-15



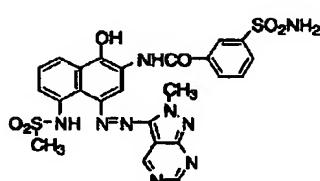
DYE-16



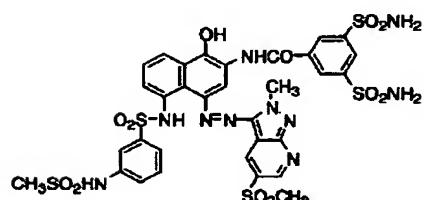
DYE-17



DYE-18



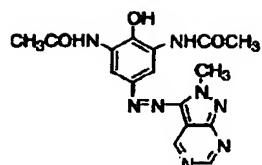
DYE-19



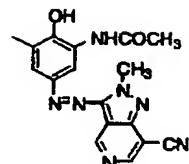
DYE-20

【0084】

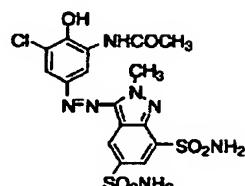
【化20】



DYE-21



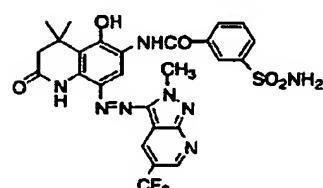
DYE-22



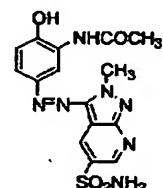
DYE-23



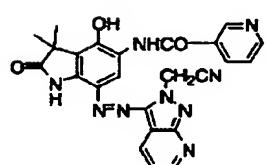
DYE-24



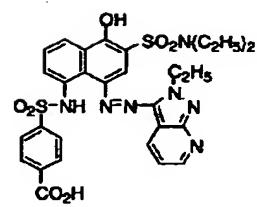
DYE-25



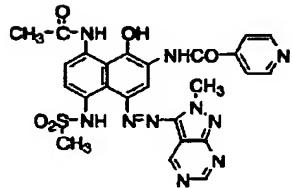
DYE-26



DYE-27



DYE-28



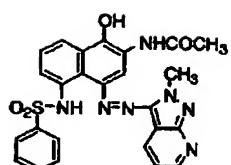
DYE-29



DYE-30

【0085】

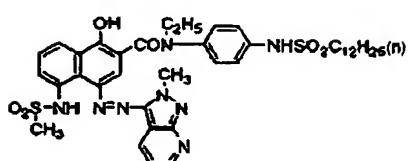
【化21】



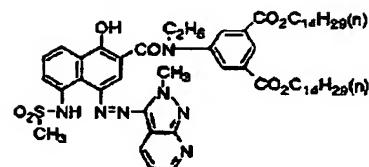
DYE-31



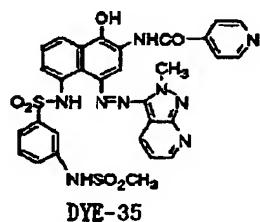
DYE-32



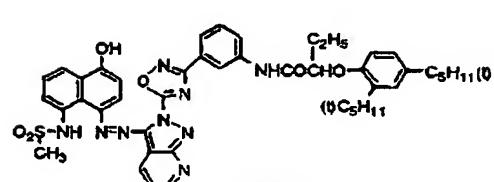
DYE-33



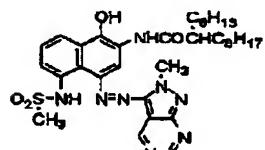
DYE-34



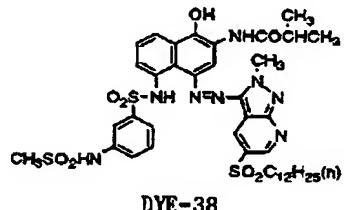
DYE-35



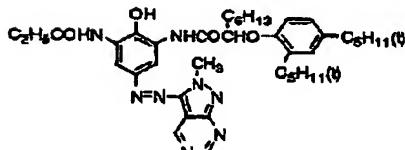
DYE-36



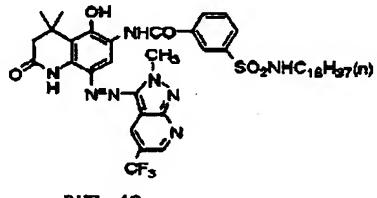
DYE-37



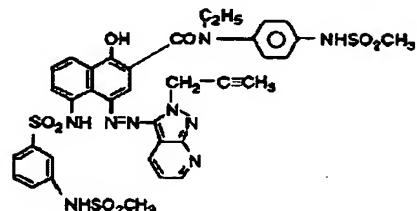
DYE-38



DYE-39



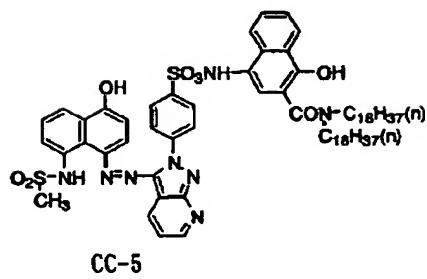
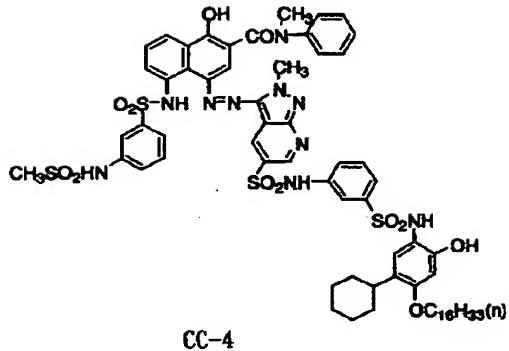
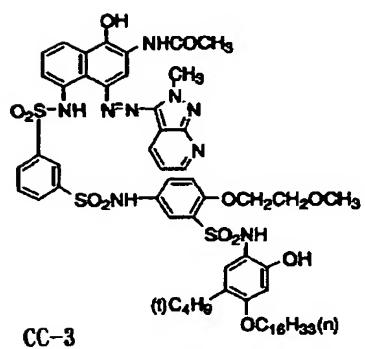
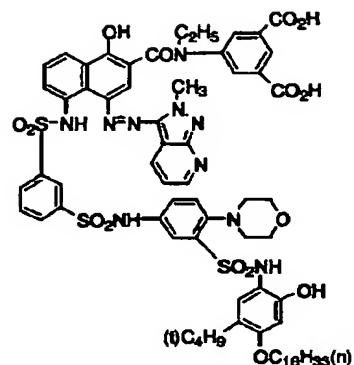
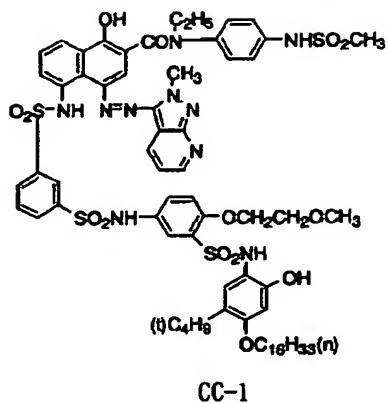
DYE-40



DYE-41

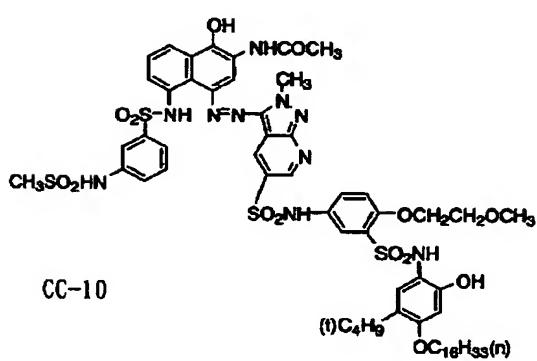
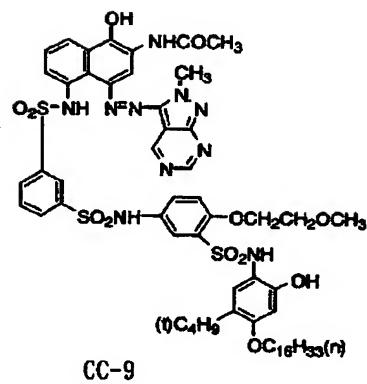
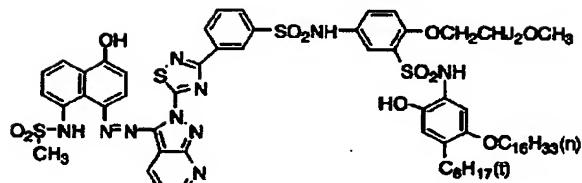
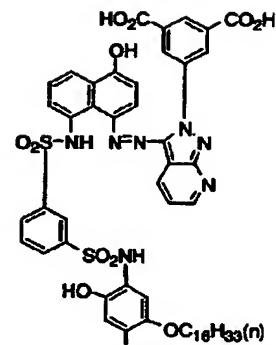
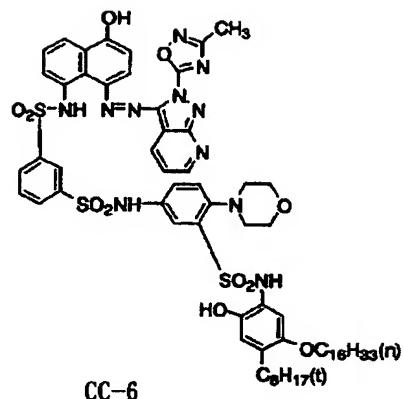
【0086】

【化22】



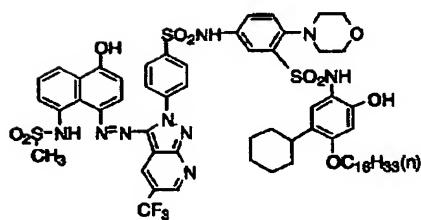
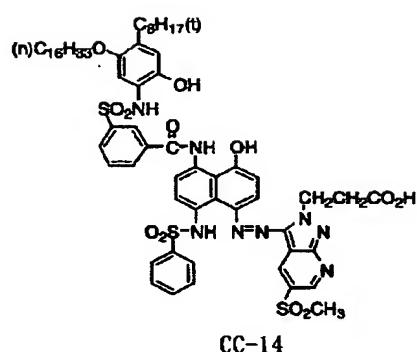
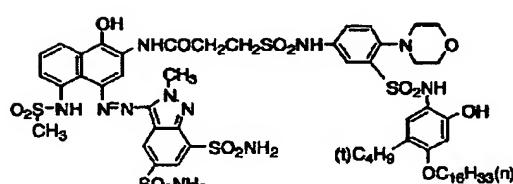
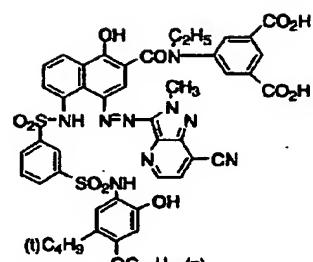
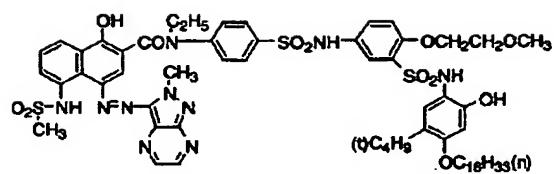
【0087】

【化23】



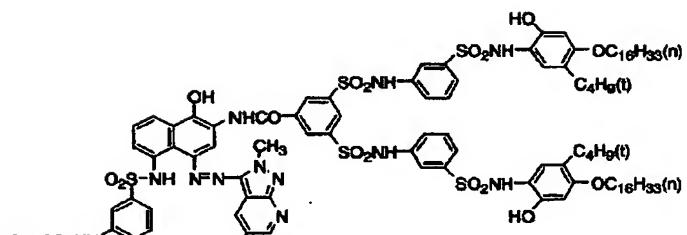
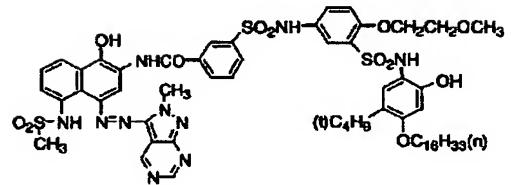
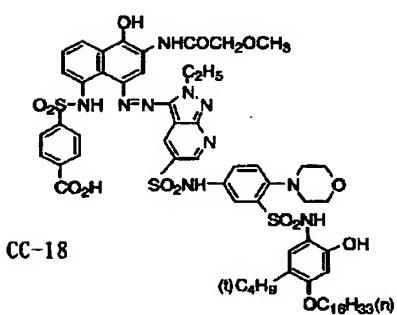
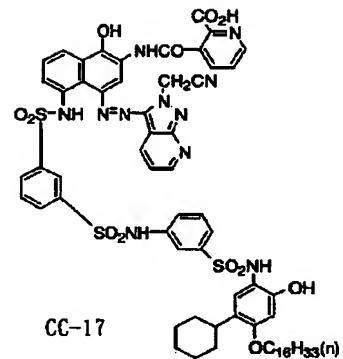
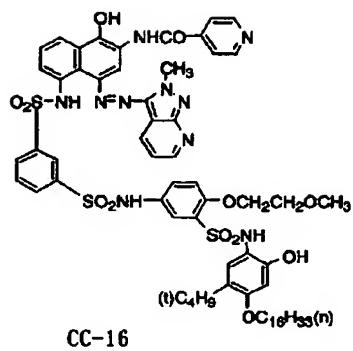
【0088】

【化24】



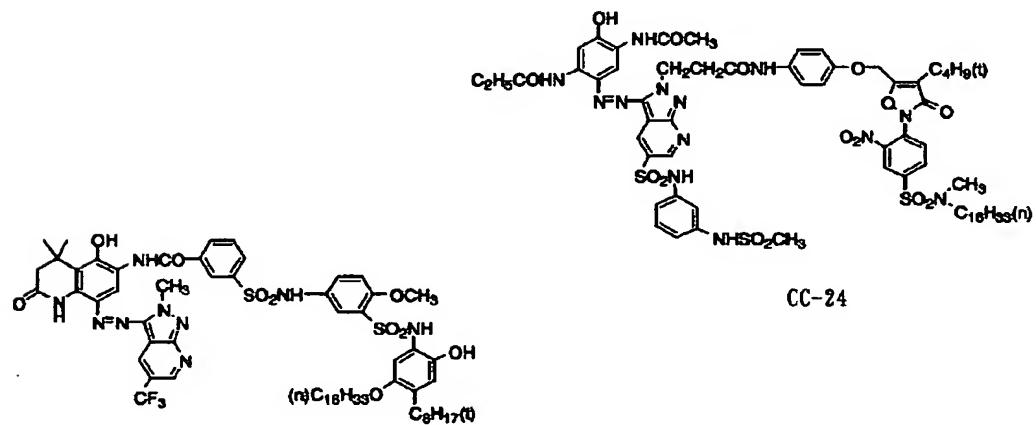
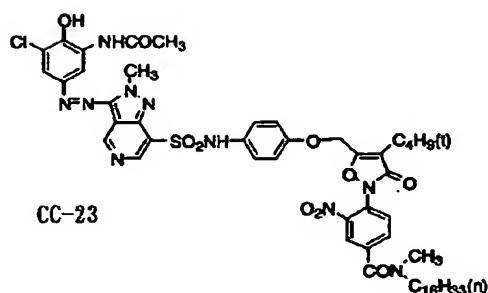
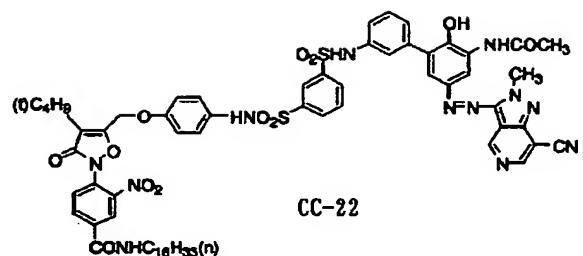
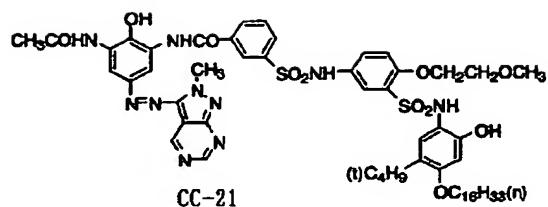
【0089】

【化25】



【0090】

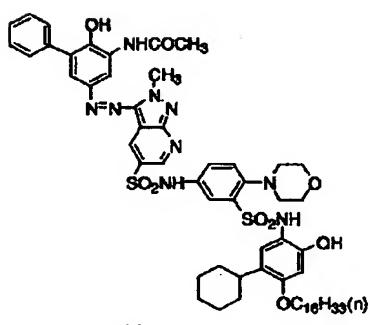
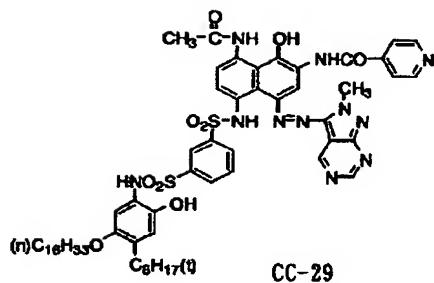
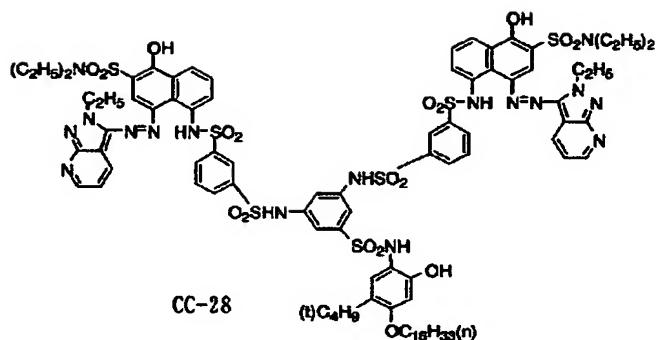
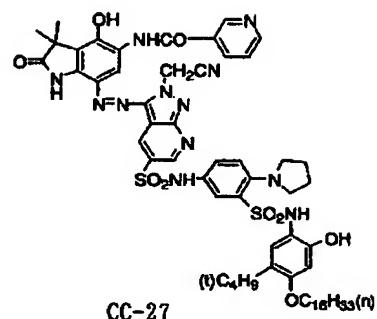
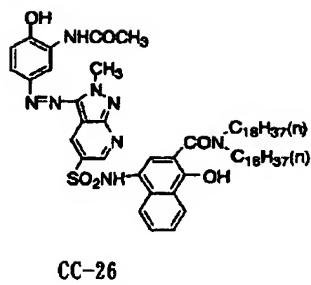
【化26】



CC-25

【0091】

【化27】

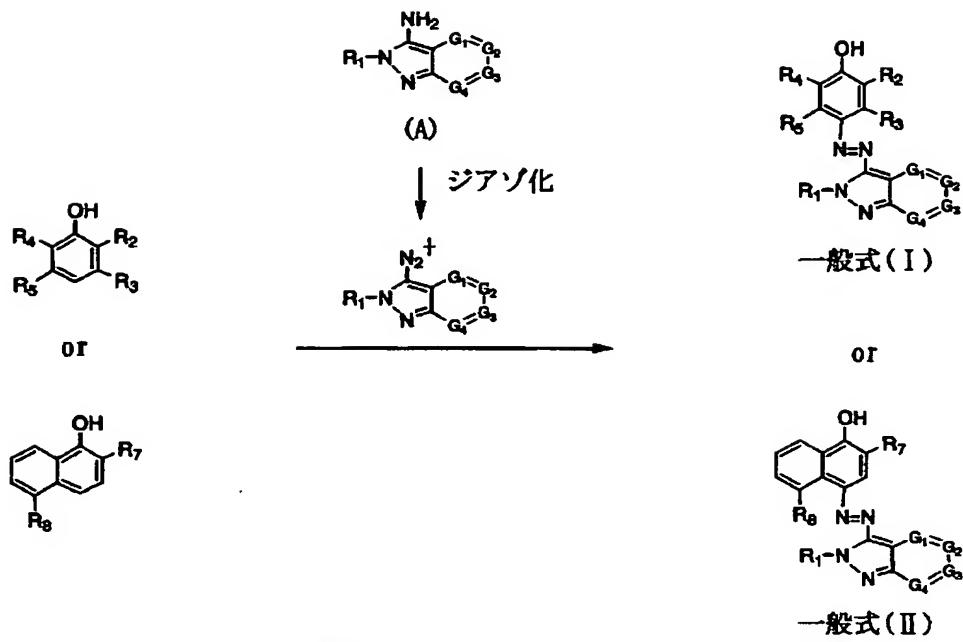


【0092】次に本発明の一般式(I)、(II)で表される色素および一般式(III)で表される画像形成化合物の合成法について述べる。一般式(I)、(II)で表される色素は下記ルート、すなわち、カプラー成分であるフェノール類またはナフトール類とジアゾ成分である

縮環ピラゾール類のアミノ体(A)とのジアゾカップリング反応により合成することができる。

【0093】

【化28】

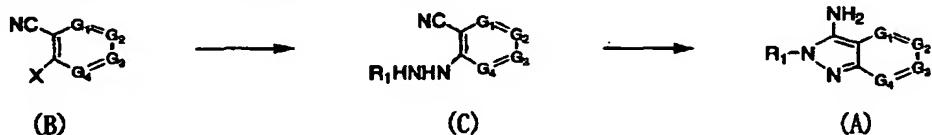


【0094】カプラー成分であるフェノール類またはナフトール類は例えばハロゲン化銀カラー写真用4当量カプラーの一般的な合成法（例えば米国特許第2,772,162号、同第2,895,826号、同4,690,889号等に記載の方法）に従い容易に合成することができる。縮環ピラゾール類

のアミノ体（A）は例えばJ. Org. Chem., 57(5), 1563-7; 1992に記載の方法や下記に示すような反応ルートによって合成することができる。

【0095】

【化29】



【0096】式中、(B)で表される化合物（Xはハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等）、アルキルスルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ等）またはアリールスルホニルオキシ基（例えば、ベンゼンスルホニルオキシ、p-トルエンスルホニルオキシ、p-ブロモベンゼンスルホニルオキシ等）等を表す。）は市販の化合物を利用することもできるし、例えばJ. Heterocyclic Chem., 18, 183; 1981やNat. Acad. Sci. Letters., 18, 15-16; 1995に記載の方法およびそれらと類似の方法によって合成することもできる。縮環ピラゾール類のアミノ体（A）のジアゾ化および生成したジアゾニウム塩とフェノール類またはナフトール類とのジアゾカップリング反応は一般的な条件（例えば丸善株式会社出版、日本化学会編、新実験

化学講座14、有機化合物の合成と反応 I I I 1525-1526やDiazot Chemistry/Heinrich Zollinger, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo (1995): VCHに記載の条件）を適用することができる。また、一般式（III）で表される画像形成化合物は例えば特開昭60-28651や特開平11-125888に記載の方法と同様な方法によって合成することができる。以下に本発明の代表的な色素および画像形成化合物の具体的な合成例を示すが、他の色素および画像形成化合物についても同様にして合成することができる。

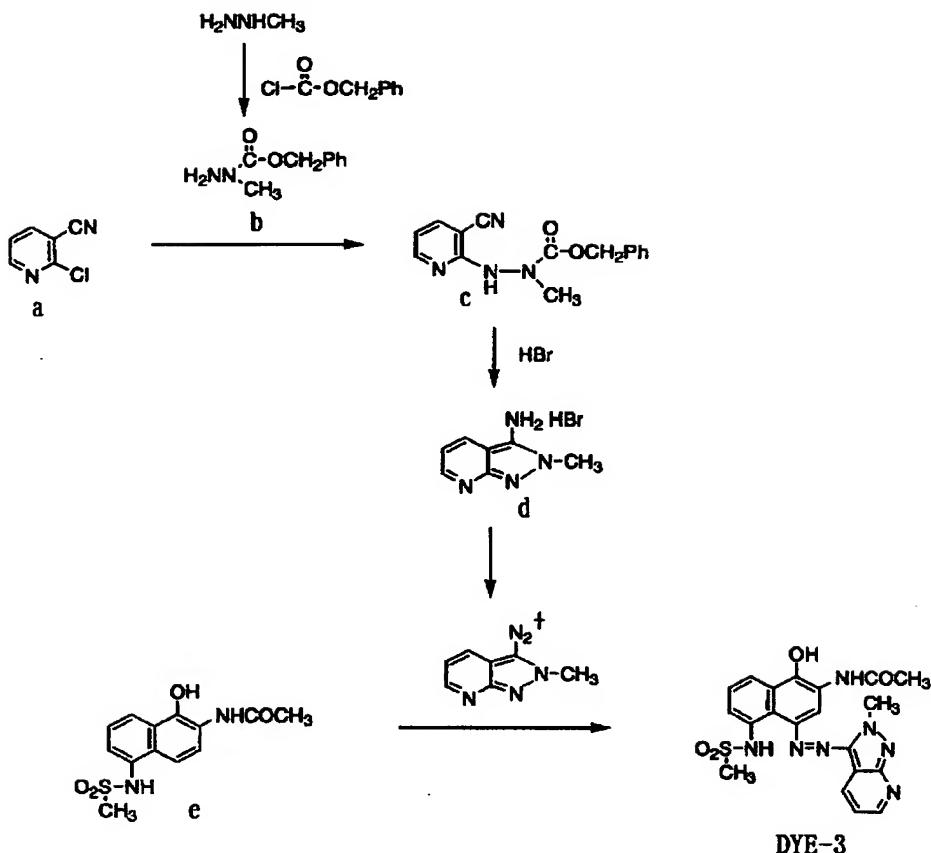
【0097】化合物例DYE-3の合成

以下のスキームにしたがってDYE-3を合成した。

【0098】

【化30】

DYE-3の合成



【0099】化合物cの合成

N-メチルヒドラジン150g(3.26mol)のテトラヒドロフラン600ml溶液に0°Cにて、ベンジルオキシカルボニルクロリド111g(0.65mol)を滴下し、室温で30分攪拌した。反応液を酢酸エチル1500ml/水1500mlに注ぎ、分液した。有機層を水および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後減圧にて濃縮し化合物b 105g(0.58mmol)を得た。このようにして得られた化合物b 78g(0.43mol)と市販の2-クロロ-3-シアノピリジン(化合物a)60g(0.43mol)を窒素気流下150°Cで1時間攪拌した。反応液を酢酸エチル500ml/水500mlで抽出し、有機層を水および食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン/メタノール=50/1)で精製後ヘキサンから再結晶することにより化合物c 29.4g(0.1mmol)を得た。

【0100】化合物dの合成

臭化水素酸の30%酢酸溶液300mlに上記化合物c 23.0g(8.15mmol)を添加し、室温にて3時間攪拌した。反応液に酢酸エチル1000ml/ヘキサン200mlを添加し、析出した結晶を沪過、乾燥することにより化合物d 17.9g(78.2mmol)

を得た。

【0101】DYE-3の合成

化合物d 1.0g(4.37mmol)、化合物e 1.0g(3.40mmol)およびリン酸25mlの混合物に亜硝酸ナトリウム0.3(4.37mmol)を10°Cでゆっくりと添加した後、室温で3時間攪拌した。反応液を酢酸エチル300ml/水300mlで抽出し、有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン/メタノール=10/1)で精製することによりDYE-3 0.15g(0.33mmol)を得た。以下にDYE-3のNMRデータおよびDMF中のλ_{max}を示す。

¹H NMR(DMSO-d₆): δ 11.95(brs, 1H)、11.60(s, 1H)、10.02(s, 1H)、8.72(d, 1H)、8.55(d, 1H)、8.43(s, 1H)、7.97(d, 1H)、7.85-7.80(m, 2H)、7.23(t, 1H)、4.16(s, 3H)、3.11(s, 3H)、2.28(s, 3H)
 λ_{max} (DMF)=634nm

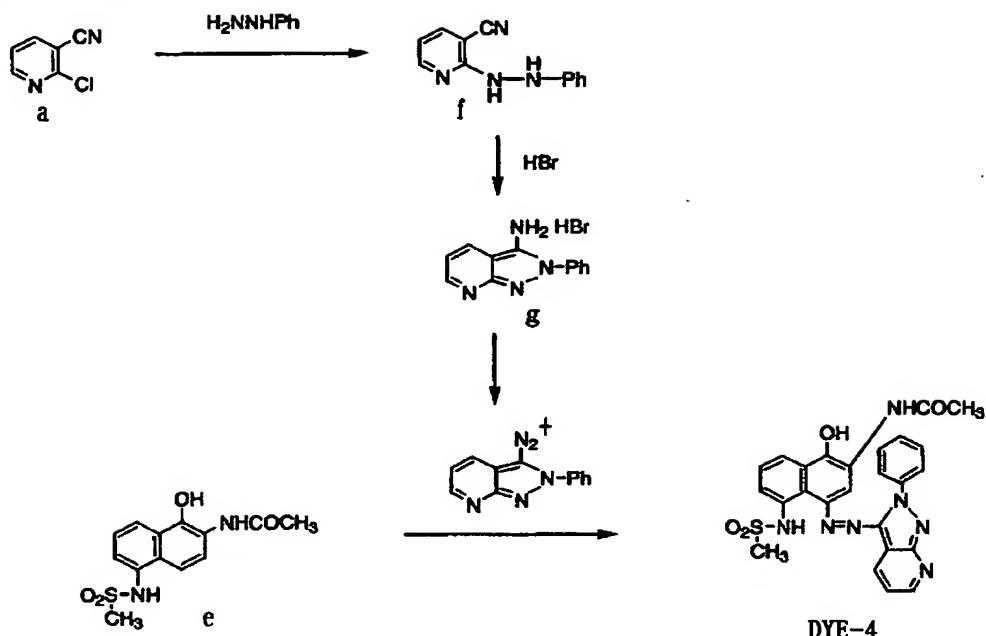
【0102】化合物例DYE-4の合成

以下のスキームにしたがってDYE-4を合成した。

【0103】

【化31】

DYE-4の合成



【0104】化合物fの合成

フェニルヒドラジン86g(0.79mol)のジメチルアセトアミド200ml溶液に化合物a50g(0.36mol)を室温にてゆっくりと添加し、50°Cで1時間搅拌した。反応液を室温まで冷却後、1N塩酸水800mlにゆっくりと注ぎ、析出した結晶を沪過した。結晶を水およびアセトニトリルでかけ洗いし、40°Cにて送風乾燥することにより、化合物f 52.5g(0.25mmol)を得た。

【0105】化合物gの合成

臭化水素酸の30% 酢酸溶液300mlに上記化合物f 25.0g(119mmol)を添加し、80°Cにて3時間搅拌した。反応液を室温まで冷却後、酢酸エチル1000ml/ヘキサン500mlを添加し、析出した結晶を沪過、乾燥することにより化合物g 22.5g(77.3mmol)を得た。

【0106】DYE-4の合成

化合物g 1.27g(4.37mmol)、化合物e 1.0g(3.40mmol)およびリン酸25mlの混合物に亜硝酸ナトリウム0.3(4.37mmol)を10°Cでゆっくりと添加した後、室温で3時間搅拌した。反応液を酢酸エチル300ml/水300mlで抽出し、有機層を食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー(展開溶媒：ジクロロメタン/メタノール=10/1)で精製することによりDYE-4 0.18g(0.35mmol)を得た。以下にDYE-4のNMRデータおよびDMF中のλ_{max}を示す。

¹HNMR(DMSO-d₆) : δ 11.96(brs, 1H)、11.62(s, 1H)、10.05(s, 1H)、8.75(d, 1H)、8.56(d, 1H)、8.44(s, 1H)、7.98-7.80(m, 3H)、7.35-7.13(m, 6H)、3.12(s, 3H)、2.28(s, 3H)

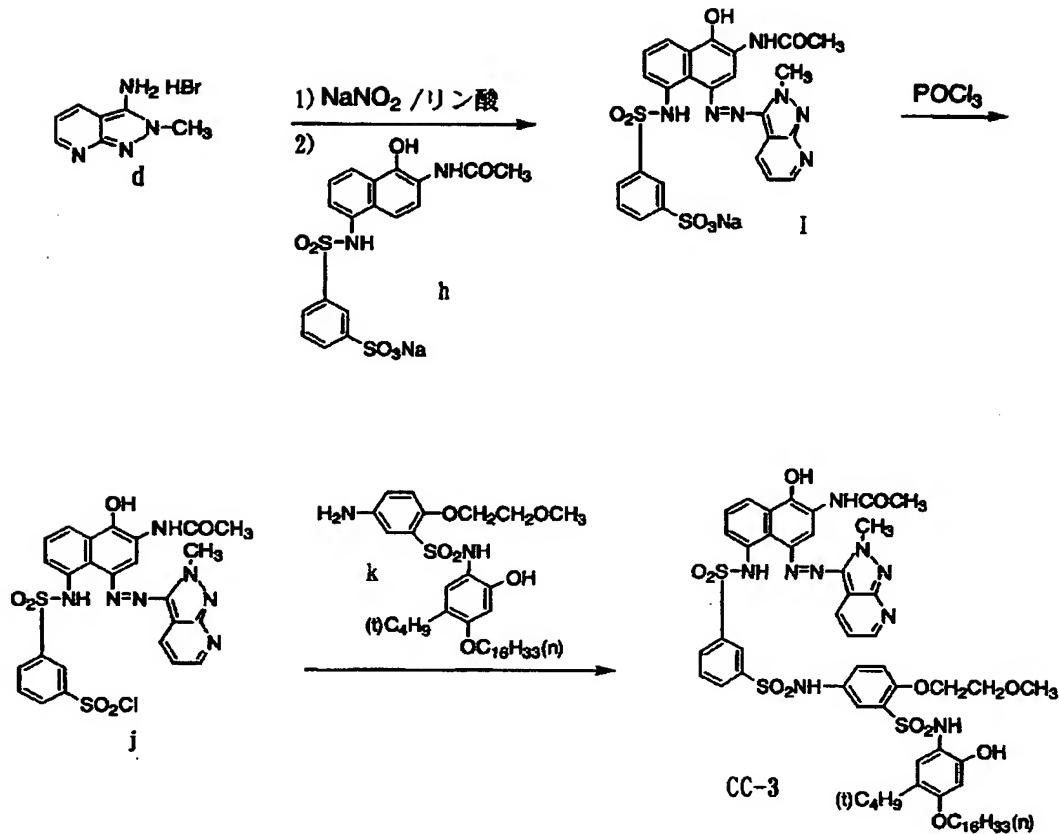
λ_{max}(DMF)=639nm

【0107】化合物例CC-3の合成

以下のスキームにしたがってCC-3を合成した。

【0108】

【化32】



【O109】化合物Iの合成

化合物d 22.9g (0.1mol) とリン酸100mlの混合物に0°Cで亜硝酸ナトリウム7.2g (0.104mol) をゆっくり添加し、その温度で30分間攪拌することによりジアゾ液を調製した。化合物h 36.7g (0.8mol) 、酢酸ナトリウム500g、ジメチルアセトアミド150ml、メタノール300ml、水7500mlの混合物に上記ジアゾ液を10°C以下でゆっくりと添加した後、室温で3時間攪拌した。反応液を食塩水1.5リットルに注ぎ、析出した結晶をろ過、乾燥することにより、化合物I 35g (0.055mol) を得た。

【O110】化合物jの合成

化合物I 35g (0.055mol) 、アセトニトリル200mlおよびジメチルアセトアミド5mlの混合物に40°Cでオキシ塩化リン40ml (0.43mol) を滴下し、60°Cで3時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、氷水1.5リットルにゆっくりと注いだ。析出した結晶をろ過、乾燥することにより、化合物j 15g (0.024mol) を得た。

【O111】CC-3の合成

化合物j 13.1g (20.8mmol) および化合物k 13.2g (20.8mmol) のジメチルアセトアミド60mlの溶液に10°Cにて α -ピコリン10.3ml (104mmol) を滴下後、室温にて5時間攪拌した。反応液を酢酸エチル1リットル/希塩酸水1リットルに注ぎ、分液した。有機層を重曹水(2回)および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧にて濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルクロマトグラフィー」(展開溶媒:ジクロロメタン/メタノール=15/1)で精

製することによりCC-3 6.5g (5.4mmol, mp=195-197°C)を得た。

【O112】本発明の色素の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、拡散転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくは一般式 (III) の態様で用いられる拡散転写式ハロゲン化銀感光材料である。また、CCDなどの固体撮像素子やLCD、PDP等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液にも適用できる。本発明の色素は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で調整して使用する。また、本発明の色素は、用いられる系に応じて溶解状態、乳化分散状態、さらには固体分散状態でも使用する事が出来る。なお、本発明の色素は、種々の色相を有する色素として用いることができるが、特にシアン色素として有用である。

【O113】[インクジェット記録用インク] インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に本発明の色素を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(潤滑剤)、褪色防止

剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0114】前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0115】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0116】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0117】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、

特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0118】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0119】前記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオニ-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0120】前記pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10となるように添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0121】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明の色素を用いるインクジェット用インクの表面張力は20～60mN/mが好ましい。さらに25～45mN/mが好ましい。また本発明の色素を用いるインクジェット用インクの粘度は30mPa·s以下が好ましい。更に20mPa·s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸

塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーN o. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0122】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0123】本発明の色素を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願2000-78491、同2000-80259、同2000-62370のように色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願2000-78454、同2000-78491、同2000-203856、同2000-203857のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の色素を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、De BEE 2000等)を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539の各公報に詳細が記載されていて、本発明の色素を用いるインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0124】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いること

ができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、セブタノール、ベンタノール、ヘキサンノール、シクロヘキサンノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0125】本発明においては、インクジェット記録用インク100質量部中に、本発明の色素を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、インクジェット用インクには、本発明の色素とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0126】本発明の色素を用いるインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できるイエロー染料としては、任意のものを

使用する事が出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチジン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチジンオキソノール染料等のようなメチジン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0127】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチジン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソノール染料等のようなメチジン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラビリドン等のようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0128】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチジン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料等のようなポリメチジン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げができる。前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0129】【インクジェット記録方法】本発明の色素を用いるインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-16

9172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0130】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがつて添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090、同2000-315231、同2000-354380、同2000-343944、同2000-268952、同2000-299465、同2000-297365に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0131】以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250μm、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0132】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シ

リカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0133】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性接着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0134】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0135】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミド

ポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0136】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの内で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0137】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20944号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、螢光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0138】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0139】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニル

ピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0140】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0141】本発明の色素を用いるインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0142】[カラートナー]本発明の色素を導入するカラートナー用バインダー樹脂としては一般に使用される全てのバインダーが使用出来る。例えば、スチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン/アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。トナーに対して流動性向上、帶電制御等を目的として無機微粉末、有機微粒子を外部添加しても良い。表面をアルキル基含有のカッピング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10～500nmのものが好ましく、さらにはトナー中に0.1～20質量%添加するのが好ましい。

【0143】離型剤としては、従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン・低分子量ポリエチレン・エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス・カルナウバワックス・サゾールワックス・パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1～5質量%添加することが好ましい。

【0144】荷電制御剤としては、必要に応じて添加しても良いが、発色性の点から無色のものが好ましい。例

えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

【0145】キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30～150μmが好ましい。

【0146】本発明の色素を用いるトナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等があげられる。

【0147】[感熱転写材料]感熱記録材料は、支持体上に本発明の色素をバインダーとともに塗設したインクシート、及び画像記録信号に従ってサーマルヘッドから加えられた熱エネルギーに対応して移行してきた色素を固定する受像シートから構成される。インクシートは、本発明の色素をバインダーと共に溶剤中に溶解することによって、或いは溶媒中に微粒子状に分散させることによってインク液を調製し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。用いる事のできる好ましいバインダー樹脂、インク溶媒、支持体、更には受像シートについては、特開平7-137466号に記載されたものを好ましく用いることができる。

【0148】該感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアン画像を形成することができる熱拡散性シアン色素を含有するシアンインクシート、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ色素を含有するマゼンタインクシート、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー色素を含有するイエローインクシートを支持体上に順次塗設して形成する事が好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含むインクシートがさらに形成されていても良い。

【0149】[カラーフィルター]カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平4-16352号、特開平4-128703号、特開平4-175753号公報で開示されているように色素を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法がある。本発明の色素をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いても良いが、好ましい方法としては、特開平4-175753号や特開平6-35182号に記載されたところの、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストバ

ターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成方法を挙げる事ができる。又、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB原色系あるいはY.M.C補色系カラーフィルターを得ることができる。

【0150】この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記公報に記載されているものを好ましく使用することができる。

【0151】[拡散転写式ハロゲン化銀感光材料]拡散転写式ハロゲン化銀感光材料に用いられる前記一般式(II I)で表される画像形成化合物の添加方法や添加量、及び乳剤その他の添加剤(素材)、並びに感光要素、受像要素、処理要素の態様、カラー拡散転写法(処理液による現像および熱現像)、露光方法等については、例えば特開平11-125888号の段落番号[0088]から[0150]に記載の事項が、本発明の感光材料及びそれを用いた画像形成方法にそのまま適用できる。

【0152】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されない。

実施例1

まず、ハロゲン化銀の調製法について説明する。以下に示す乳剤粒子の調製法により、次の8種類のハロゲン化銀乳剤粒子(乳剤-A～乳剤-F)及び乳剤-T、Uを調製した。

【0153】乳剤-A(八面体内部潜像型直接ポジ乳剤)の調製:臭化カリウム0.05M、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール1g、酢酸鉛0.034mg及びCa含量100ppm以下の脱イオンゼラチン60gを含有するゼラチン水溶液1000ml中に、温度を75℃に保ちながら0.4Mの硝酸銀水溶液と0.4Mの臭化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法でpBrが1.60になるように臭化カリウム水溶液の添加速度を調節しながら、硝酸銀水溶液300mlを40分間かけて添加した。添加が終了すると、平均粒径(球相当径)が約0.7μmの粒子サイズの揃った八面体臭化銀結晶(以後コア粒子と呼ぶ)が生成された。

【0154】次に、コア化学増感は以下の条件で行った。

1. タンク:金属表面をDuPont社開発のフッ素樹脂材FEPにより厚み120μmでテフロン(登録商標)コーティングした半球底形状。

2. 搅拌羽根:継ぎ目のない一体型で金属表面をテフロンコーティングしたプロペラ形式。

【0155】乳剤-Aの調製液にチオ硫酸ナトリウム1mg、及び四塩化金酸カリウム90mgと臭化カリウム1.2gを水1000mlに溶解した水溶液3mlを加え、75℃で80分間加熱することにより化学増感処理を行っ

た。このようにして化学増感を施した乳剤溶液に0.15Mの臭化カリウムを添加した後、コア粒子調製時と同様に、温度を75℃に保ちながら0.9Mの硝酸銀水溶液と0.9Mの臭化カリウム水溶液をコントロールダブルジェット法でpBrが1.30になるように臭化カリウム水溶液の添加速度を調節しながら、硝酸銀水溶液670mlを70分間かけて添加した。この乳剤を常法のプロキュレーション法により水洗し、前述のゼラチン及び2-フェノキシエタノール、p-ヒドロキシ安息香酸メチルを添加して平均粒径(球相当径)が約1.2μmの粒子サイズの揃った八面体臭化銀結晶(以後内部潜像型コア/シェル粒子と呼ぶ)を得た。

【0156】次に、この内部潜像型コア/シェル乳剤にチオ硫酸ナトリウム100mgと四硼酸ナトリウム40mgを水1000mlに溶解した水溶液3mlを加え、更に14mgのポリ(N-ビニルピロリドン)を加え、60℃で加熱熟成した後、0.005Mの臭化カリウムを添加することにより、八面体内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0157】乳剤-B～F(八面体内部潜像型直接ポジ乳剤)の調製:乳剤-Aの調製法において、硝酸銀水溶液及び臭化カリウム水溶液の添加時間を変更し、更に添加薬品量の変更を行って、表1に示す平均粒径(球相当径)の粒子サイズの揃った八面体内部潜像型直接ポジハロゲン銀乳剤を得た。

【0158】

【表1】

表1

乳剤名	平均粒径 μm
B	0.93
C	1.20
D	0.94
E	0.74
F	0.66

【0159】乳剤-T(六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤)の調製:臭化カリウム0.05M、平均分子量が10万以下のゼラチンを0.7質量%含むゼラチン水溶液1.2リットル中に、前述のゼラチンを含んだ1.4Mの硝酸銀水溶液と2Mの臭化カリウム水溶液を激しく搅拌しながらダブルジェット法で1分間で各33mlを同時に混合した。この間ゼラチン水溶液は30℃に保たれた。更に、Ca含量100ppm以下の脱イオンゼラチンを10質量%含むゼラチン溶液300mlを添加した後75℃に昇温した。次に0.9Mの硝酸銀水溶液40mlを3分間かけて添加した後、25質量%のアンモニア水溶液を添加し、75℃で熟成を行った。熟成終了後、アンモニアを中和した後酢酸鉛5mg(水溶液にて添加)を加え、1Mの硝酸銀水溶液と1Mの臭化カリウム水溶液をpBrを2.5に保ちながら加速された流速(終了時の流速が開始時の流速の6倍)でダブルジェット法で添

加した（使用した硝酸銀水溶液の量は500mlであった）。

【0160】このようにして形成した粒子（以後コア粒子と呼ぶ）を常法のフロキュレーション法により水洗し、ゼラチン及び2-フェノキシエタノール、p-ヒドロキシ安息香酸メチルを添加して750gの六角平板状コア粒子を得た。得られた六角平板状コア粒子は平均投影面積円相当直径が0.9μm、平均の厚みは0.20μmであり、全投影面積の95%が六角平板粒子によって占められていた。

【0161】次に、コア化学増感は以下の条件で行った。

1. タンク：金属表面をDuPont社開発のフッ素樹脂材FEPにより厚み120μmでテフロンコーティングした半球底形状。
2. 搅拌羽根：継ぎ目のない一体型で金属表面をテフロンコーティングしたプロペラ形式。

【0162】前記六角平板状コア乳剤200gに水1300ml、臭化カリウム0.11Mと脱イオンゼラチン40gを添加し、75℃に昇温した後、3.6-ジチア-1.8-オクタンジオール0.3g、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム10mg、及び四塩化金酸カリウム90mgと臭化カリウム1.2gを水1000mlに溶解した水溶液2.4ml、及び酢酸鉛15mg（水溶液にて添加）を加え、75℃で180分間加熱することにより化学増感処理を行った。このようにして化学増感を施したコア粒子にコア粒子調製時と同様に、2Mの硝酸銀水溶液と2.5Mの臭化カリウム水溶液をpBrが2.2になるように臭化カリウム水溶液の添加速度を調節しながら、加速された流速（終了時の流速が開始時の流速の3倍）でダブルジェット法で添加した（使用した硝酸銀水溶液の量は810mlであった）。

【0163】0.3Mの臭化カリウムを添加した後、この乳剤を常法のフロキュレーション法により水洗し、ゼラチンを添加した。このようにして六角平板状内部潜像型コア／シェル乳剤を得た。得られた六角平板状粒子は平均投影面積円相当直径が2.0μm、平均の厚さが0.38μm、平均体積サイズが1.3(μm)³で全投影面積の88%が六角平板状粒子によって占められていた。次に、この六角平板状内部潜像型コア／シェル乳

剤にチオ硫酸ナトリウム100mgと四硼酸ナトリウム40mgを水1000mlに溶解した水溶液15mlを加え、更に20mgのポリ（N-ビニルピロリドン）を加え、70℃で100分間加熱することにより粒子表面の化学増感を行い、六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0164】乳剤-U（六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤）の調製：乳剤-Tの外部殻形成時に、0.15モル%のヨードを均一に含ませて、更に外部殻形成量を増加させることにより、平均投影面積円相当直径が2.5μm、平均の粒子厚みが0.45μm、平均体積サイズが1.7(μm)³で全投影面積の88%が六角平板状粒子によって占められていた。次に、この六角平板状内部潜像型コア／シェル乳剤のシェル化学増感開始時に粒子形成に要した銀量の0.04モル%に相当するAgI微粒子乳剤-Xを添加した後、乳剤-Tと同様のシェル化学増感を施し、六角平板状内部潜像型直接ポジ乳剤を調製した。

【0165】乳剤-X（AgI微粒子乳剤）の調製
水中にヨウ化カリウム0.5g、ゼラチン26gを添加し35℃に保った溶液中へ搅拌しながら40gの硝酸銀を含む硝酸銀水溶液80mlと39gのヨウ化カリウムを含む水溶液80mlを5分間で添加した。この時硝酸銀水溶液とヨウ化カリウム水溶液の添加流速は添加開始時には各々8ml/分とし、5分間で80ml添加終了するよう直線的に添加流速を加速した。こうして粒子を形成し終わった後、35℃にて沈降法により可溶性塩類を除去した。次に40℃に昇温してゼラチン10.5g、フェノキシエタノール2.56gを添加し可溶性ソーダによりpHを6.8に調整した。得られた乳剤は完成量が730gで平均直径0.015μmの单分散AgI微粒子であった。

【0166】以下の様に乳剤A～F、T、Uを使用して、下記表2～表6の構成を有する比較用感光要素（試料101）を作成した。尚、増感色素はシェル化学増感の終了時に下記表7に示す色素種、分散形態、添加温度、量にて添加した。

【0167】

【表2】

表2 比較感光要素101の層構成

層ナンバー	層名	添加物	塗布量 (g/m ²)
第24層	保護層	マット剤(1) ゼラチン 界面活性剤(1) 界面活性剤(2) 界面活性剤(3) 添加剤(1) 添加剤(5) 添加剤(24)	0.3514 0.196 4.01×10^{-1} 4.671×10^{-3} 9.398×10^{-3} 8.710×10^{-3} 5.260×10^{-3} 6.789×10^{-3}
第23層	紫外線吸収層	紫外線吸収剤(1) 紫外線吸収剤(2) 紫外線吸収剤(3) 界面活性剤(3) 添加剤(1) 添加剤(5) 添加剤(24) 添加剤(25) 硬膜剤(1) 硬膜剤(2) ゼラチン	8.252×10^{-1} 4.355×10^{-1} 1.146×10^{-1} 1.241×10^{-1} 1.213×10^{-1} 1.394×10^{-1} 5.881×10^{-3} 1.164×10^{-1} 7.462×10^{-1} 2.488×10^{-1} 0.299
第22層	青色感光層 (高感度)	内部潜像型直接ポジ乳剤: U 造核剤(1) 添加剤(22) 添加剤(23) 添加剤(24) 添加剤(3) 添加剤(4) 添加剤(5) ゼラチン	0.460 5.124×10^{-6} 4.198×10^{-1} 1.542×10^{-1} 7.696×10^{-1} 4.804×10^{-1} 1.405×10^{-1} 3.818×10^{-1} 0.460
第21層	青色感光層 (低感度)	内部潜像型直接ポジ乳剤: A 内部潜像型直接ポジ乳剤: B 造核剤(1) 添加剤(3) 添加剤(5) 添加剤(24) 添加剤(1) 界面活性剤(5) ゼラチン	0.0745 0.0745 2.501×10^{-6} 3.735×10^{-1} 1.724×10^{-1} 7.603×10^{-5} 3.771×10^{-1} 7.750×10^{-1} 0.309
第20層	白色反射層	二酸化チタン 添加剤(1) 界面活性剤(1) 添加剤(5) 添加剤(24) 添加剤(26) 添加剤(8) ゼラチン	0.4151 7.667×10^{-1} 9.354×10^{-6} 1.348×10^{-1} 1.117×10^{-1} 8.384×10^{-1} 3.316×10^{-1} 0.254

【0168】

【表3】

表3 (表2の続き) 比較感光要素101の層構成

層ナンバー	層名	添加物	塗布量 (g/m ²)
第19層	イエロー色材層	イエロー色素放出化合物(1) 高沸点有機溶媒(1) 界面活性剤(4) 添加剤(24) 添加剤(1) ゼラチン	0.530 0.150 1.500×10^{-1} 1.496×10^{-1} 7.032×10^{-1} 0.793
第18層	中間層	添加剤(10) 界面活性剤(1) 添加剤(1) 添加剤(23) 添加剤(24) ゼラチン	1.010×10^{-1} 3.425×10^{-1} 7.039×10^{-1} 1.605×10^{-1} 6.540×10^{-1} 0.332
第17層	混色防止層	混色防止剤(1) ポリメチルメタクリレート 界面活性剤(5) 添加剤(1) 添加剤(12) 添加剤(26) ゼラチン	0.312 0.538 3.700×10^{-1} 7.039×10^{-1} 0.383 1.562×10^{-1} 0.640
第16層	緑色感光層 (高感度)	内部潜像型直接ポジ乳剤: T 造核剤(1) 添加剤(22) 添加剤(23) 添加剤(3) 添加剤(5) 添加剤(24) 添加剤(26) 添加剤(1) 界面活性剤(5) 高沸点有機溶剤(2) ゼラチン	0.435 2.391×10^{-1} 6.403×10^{-1} 1.595×10^{-1} 7.988×10^{-1} 3.687×10^{-1} 2.161×10^{-1} 2.623×10^{-1} 7.803×10^{-1} 3.792×10^{-1} 4.182×10^{-1} 0.615
第15層	緑色感光層 (低感度)	内部潜像型直接ポジ乳剤: C 内部潜像型直接ポジ乳剤: D 造核剤(1) 添加剤(3) 添加剤(22) 添加剤(23) 添加剤(24) 添加剤(26) 添加剤(5) 添加剤(1) 界面活性剤(5) ゼラチン	0.130 0.130 1.843×10^{-1} 4.048×10^{-1} 2.204×10^{-1} 4.048×10^{-1} 8.331×10^{-1} 1.329×10^{-1} 2.146×10^{-1} 4.094×10^{-1} 1.933×10^{-1} 0.329

【0169】

【表4】

表4(表2の続き)比較感光要素101の層構成

層ナンバー	層名	添加物	塗布量 (g/m ²)
第14層	中間層	添加剤(1) 界面活性剤(1) 添加剤(5) 添加剤(24) ゼラチン	6.989×10^{-1} 2.822×10^{-1} 1.162×10^{-1} 5.242×10^{-1} 0.266
第13層	マゼンタ色材層	マゼンタ色素放出化合物(1) 高沸点有機溶媒(1) 添加剤(13) 添加剤(5) 添加剤(24) 界面活性剤(4) 添加剤(14) 添加剤(1) ゼラチン	0.5102 0.1622 8.462×10^{-1} 1.740×10^{-1} 5.653×10^{-1} 3.728×10^{-1} 2.039×10^{-1} 8.247×10^{-1} 0.405
第12層	中間層	添加剤(10) 界面活性剤(1) 添加剤(1) ゼラチン	3.806×10^{-1} 3.002×10^{-1} 7.064×10^{-1} 0.283
第11層	混色防止層	混色防止剤(1) ポリメチルメタクリレート 界面活性剤(5) 添加剤(1) 添加剤(12) 添加剤(26) ゼラチン	0.320 0.554 3.806×10^{-1} 7.039×10^{-1} 0.554 1.607×10^{-1} 0.658
第10層	赤色感光層 (高感度)	内部潜像型直接ポジ乳剤: T 造核剤(1) 添加剤(22) 添加剤(23) 添加剤(3) 添加剤(4) 添加剤(5) 添加剤(24) 添加剤(1) 界面活性剤(5) 高沸点有機溶剤(2) ゼラチン	0.373 1.143×10^{-1} 4.231×10^{-1} 1.555×10^{-1} 9.488×10^{-1} 2.755×10^{-1} 2.993×10^{-1} 1.366×10^{-1} 3.420×10^{-1} 2.454×10^{-1} 3.089×10^{-1} 0.487
第9層	赤色感光層 (低感度)	内部潜像型直接ポジ乳剤: E 内部潜像型直接ボン乳剤: F 造核剤(1) 添加剤(3) 添加剤(4) 添加剤(5) 添加剤(24) 添加剤(1) 界面活性剤(5) ゼラチン	0.083 0.083 1.617×10^{-1} 7.489×10^{-1} 2.190×10^{-1} 2.818×10^{-1} 3.794×10^{-1} 5.963×10^{-1} 1.554×10^{-1} 0.260

【0170】

【表5】

表5(表2の続き) 比較感光要素101の層構成

層ナンバー	層名	添加物	塗布量 (g/m ²)
第8層	白色反射層	二酸化チタン	1.684
		添加剤(1)	2.231×10^{-1}
		界面活性剤(1)	3.794×10^{-1}
		添加剤(8)	1.345×10^{-1}
		添加剤(5)	3.619×10^{-1}
		添加剤(24)	3.794×10^{-1}
		添加剤(26)	3.401×10^{-1}
第7層	シアノ色材層	ゼラチン	0.655
		シアノ色素放出化合物(1)	0.1031
		シアノ色素放出化合物(2)	0.1852
		高沸点有機溶媒(1)	8.403×10^{-1}
		添加剤(3)	1.106×10^{-1}
		添加剤(4)	3.234×10^{-1}
		添加剤(5)	9.989×10^{-1}
		添加剤(6)	3.150×10^{-1}
		添加剤(24)	5.753×10^{-1}
		添加剤(7)	1.594×10^{-1}
		界面活性剤(4)	2.890×10^{-1}
		添加剤(9)	3.438×10^{-1}
		添加剤(1)	2.606×10^{-1}
		硬膜剤(3)	1.053×10^{-1}
第6層	中間層	ゼラチン	0.364
		界面活性剤(1)	2.136×10^{-1}
		添加剤(1)	1.170×10^{-1}
		添加剤(5)	1.309×10^{-1}
		添加剤(24)	5.691×10^{-1}
第5層	遮光層	ゼラチン	0.289
		カーボンアラック	1.552
		界面活性剤(1)	2.578×10^{-1}
		添加剤(1)	1.331
		添加剤(5)	7.685×10^{-1}
		添加剤(14)	9.354×10^{-1}
		添加剤(26)	2.701×10^{-1}
		ゼラチン	0.878

【0171】

【表6】

表6 (表2の続き) 比較感光要素101の層構成

層ナンバー	層名	添加物	塗布量 (g/m ²)
第4層	中間層	界面活性剤(1) 添加剤(1) 添加剤(5) 添加剤(24) 硬膜剤(1) 硬膜剤(2) ゼラチン	6.77×10^{-4} 9.029×10^{-3} 1.278×10^{-2} 5.691×10^{-5} 2.132×10^{-2} 7.107×10^{-5} 0.289
第3層	白色反射層	二酸化チタン 界面活性剤(1) 添加剤(8) 添加剤(26) ゼラチン	17.905 1.464×10^{-2} 0.144 2.595×10^{-1} 2.802
第2層	中間層	界面活性剤(7) 添加剤(5) 添加剤(24) ゼラチン	1.286×10^{-1} 1.167×10^{-1} 8.167×10^{-5} 0.399
第1層	受像層	ポリマー媒染剤(1) 添加剤(17) 添加剤(5) 添加剤(24) ゼラチン	2.820 0.2839 8.172×10^{-1} 5.721×10^{-4} 2.795
支持体 (ライトバイピング防止用二酸化チタンを含有し、下塗りを施されたポリエチレンテレフタレート 9.0 μm)			
バック層	カーリング調節層	紫外線吸収剤(4) 紫外線吸収剤(5) セルロースジアセテート (酢化度 51%) 添加剤(18) ステアリン酸バリウム 硬膜剤(4)	0.40 0.10 4.20 0.25 0.11 0.50

【0172】

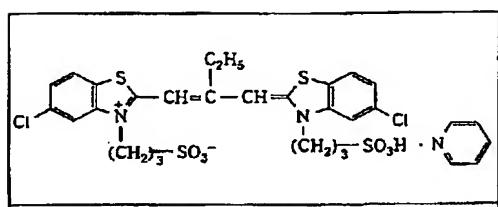
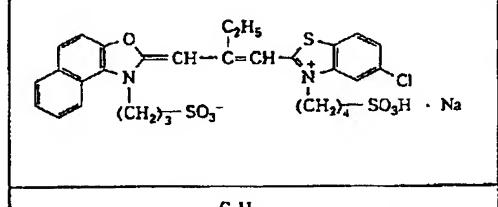
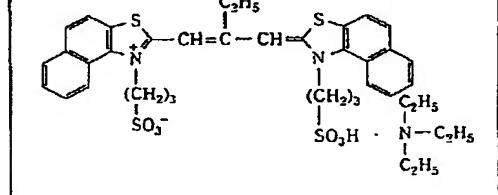
【表7】

表7. 乳剤1kg当たりの増感色素含有量

届ナンバー	乳剤名	増感色素種	色素分散形態	添加温度	色素量g/1kg 乳剤
22	U	(9)	水 溶 液	70°C	9.38×10^{-2}
		(8)	"		1.19×10^{-1}
21	A	(9)	"	60°C	6.50×10^{-2}
		(8)	"		1.47×10^{-1}
21	B	(9)	"	60°C	7.31×10^{-2}
		(8)	"		1.66×10^{-1}
16	T	(7)	ゼラチン分散	60°C	1.18×10^{-1}
		(4)	"		2.94×10^{-3}
		(6)	界面活性剤による水 ／有機溶媒分散		9.23×10^{-2}
15	C	(7)	ゼラチン分散	40°C	6.49×10^{-2}
		(4)	"		1.62×10^{-3}
		(6)	界面活性剤による水 ／有機溶媒分散		4.85×10^{-2}
15	D	(7)	ゼラチン分散	40°C	7.34×10^{-2}
		(4)	"		1.83×10^{-3}
		(6)	界面活性剤による水 ／有機溶媒分散		5.69×10^{-2}
10	T	(5)	水 溶 液	60°C	3.10×10^{-2}
		(4)	ゼラチン分散		2.26×10^{-2}
		(3)	"		2.26×10^{-2}
		(2)	"		2.79×10^{-2}
		(1)	"		9.20×10^{-2}
9	E	(5)	水 溶 液	60°C	1.63×10^{-2}
		(4)	ゼラチン分散		1.34×10^{-2}
		(3)	"		1.34×10^{-2}
		(2)	"		1.91×10^{-3}
		(1)	"		6.32×10^{-2}
9	F	(5)	水 溶 液	50°C	1.17×10^{-2}
		(4)	ゼラチン分散		8.90×10^{-3}
		(3)	"		8.90×10^{-3}
		(2)	"		1.32×10^{-3}
		(1)	"		4.37×10^{-2}

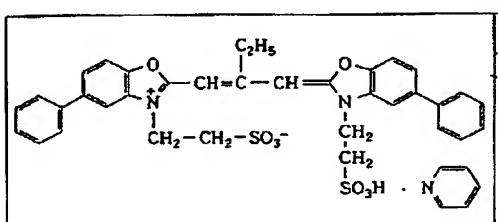
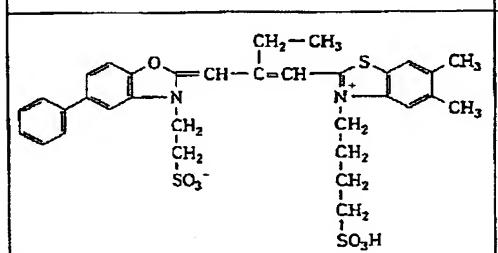
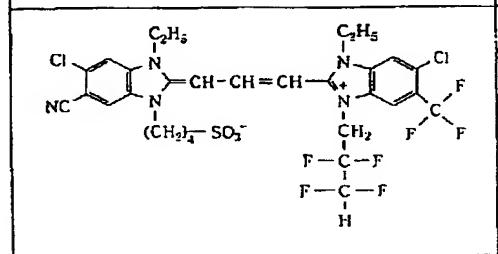
【0173】

【化33】

	<p>分子量 : 728.77 分子式 : C₂₃H₂₆Cl₂N₂O₆S₂· C₆H₆N₁ 增感色素 (1)</p>
	<p>分子量 : 686.24 分子式 : C₃₀H₃₄Cl₁N₂O₇S₂· Na₁ 增感色素 (3)</p>
	<p>分子量 : 782.09 分子式 : C₃₃H₃₂N₂O₆S₂· C₆H₁₅N₁ 增感色素 (2)</p>

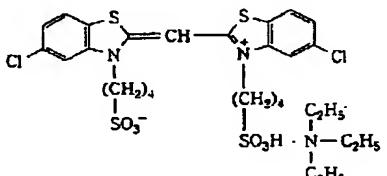
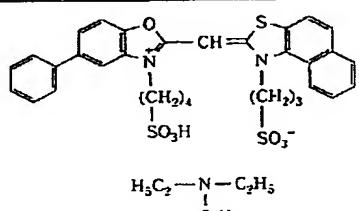
【0174】

【化34】

	<p>分子量 : 751.89 分子式 : C₃₅H₃₂N₂O₆S₂· C₆H₆N₁ 增感色素 (7)</p>
	<p>分子量 : 707.96 分子式 : C₃₃H₃₆N₂O₇S₂·K₁ 增感色素 (4)</p>
	<p>分子量 : 742.57 分子式 : C₃₀H₂₅Cl₂F₂N₅O₃S₁ 增感色素 (6)</p>

【0175】

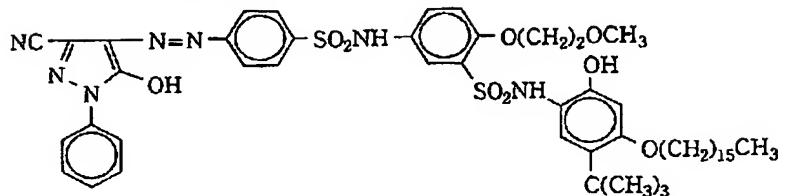
【化35】

 <p>Cl N (CH₂)₄ SO₃ -CH=CH- N (CH₂)₄ SO₃H-N-C₂H₅ C₂H₅</p>	<p>分子量 : 724.83 分子式 : C₂₃H₂₄Cl₂N₂O₃S₄. C₆H₁₅N₁ 增感色素 (5)</p>
 <p>Phenyl N (CH₂)₄ SO₃H -CH=CH- N (CH₂)₃ SO₃ H₅C₂-N-C₂H₅ C₂H₅</p>	<p>分子量 : 752.00 分子式 : C₃₁H₃₀N₂O₃S₄. C₆H₁₅N₁ 增感色素 (8)</p>

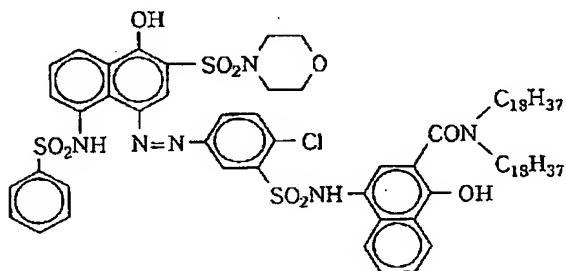
【0176】

【化36】

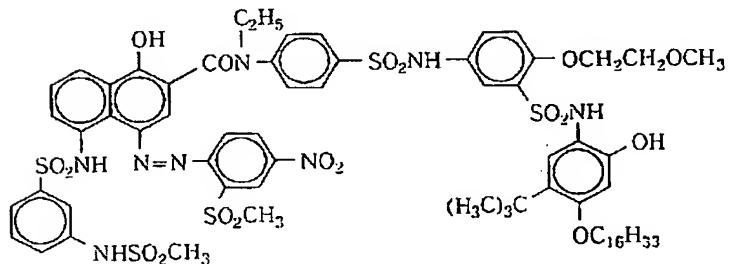
イエロー色素放出化合物(1)



マゼンタ色素放出化合物(1)



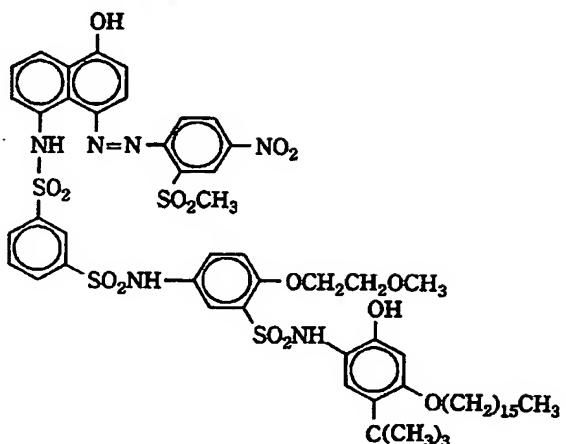
シアン色素放出化合物(1)



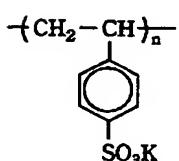
【0177】

【化37】

シアン色素放出化合物(2)



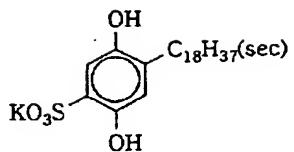
添加剤(1)



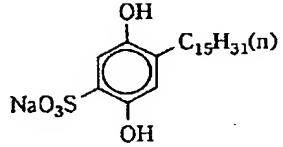
【0178】

【化38】

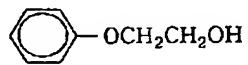
添加剤(3)



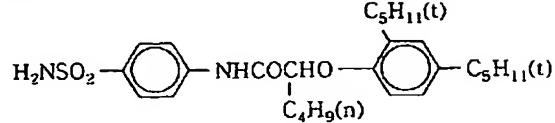
添加剤(4)



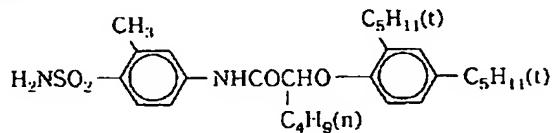
添加剤(5)



添加剤(6)



添加剤(7)



【0179】

【化39】

添加剂(8)

カルボキシメチルセルロース

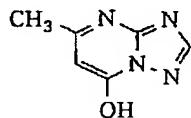
(第1工業製薬(株) 製 CMCセロゲン6A)

添加剂(9)

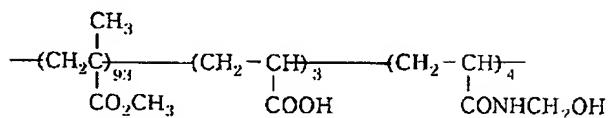
ポリビニルアルコール(PVA-220E)

重合度約2000, ケン化度88%

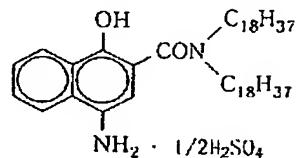
添加剂(10)



添加剂(12)



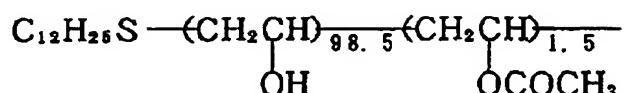
添加剂(13)



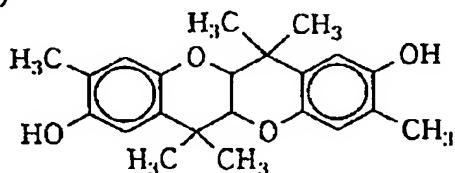
〔0180〕

【化40】

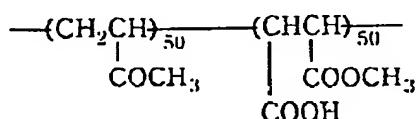
添加剂(14)



添加剂(17)



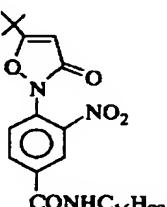
添加剂(18)



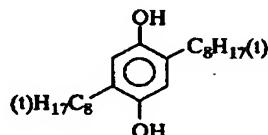
添加剂(22)



添加剂(23)



混色防止剤(1)



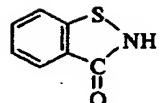
〔0181〕

〔化41〕

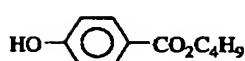
〔0182〕

10182

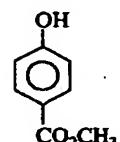
添加劑(24)



添加剂(25)



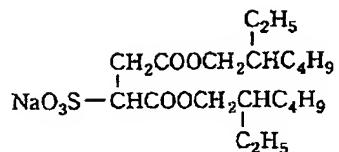
添加剂(26)



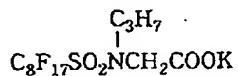
マット剤(1)

ポリメチルメタクリレート球形ラテックス(平均粒径3μm)

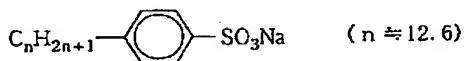
界面活性剂(1)



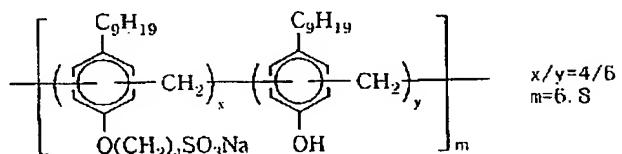
界面活性剂(2)



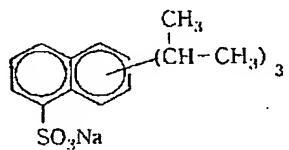
界面活性剂(3)



界面活性劑(4)



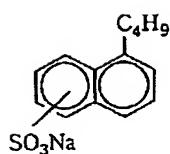
界面活性剂(5)



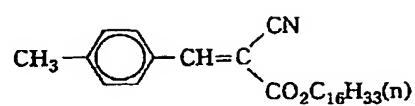
〔0183〕

【化4 3】

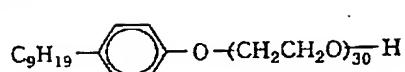
界面活性剤(6)



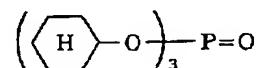
紫外線吸収剤(3)



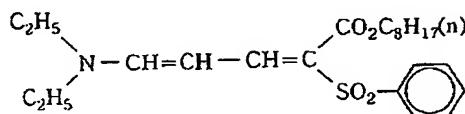
界面活性剤(7)



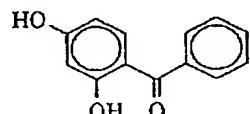
高沸点有機溶媒(1)



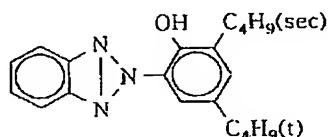
紫外線吸収剤(1)



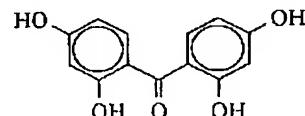
紫外線吸収剤(4)



紫外線吸収剤(2)



紫外線吸収剤(5)



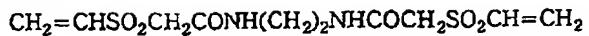
【0184】

【化44】

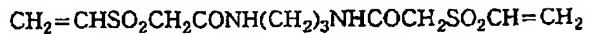
【0185】

【化45】

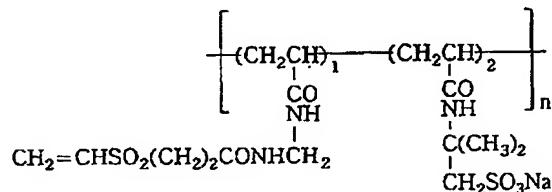
硬膜剤(1)



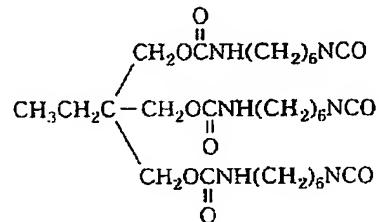
硬膜剤(2)



硬膜剤(3)



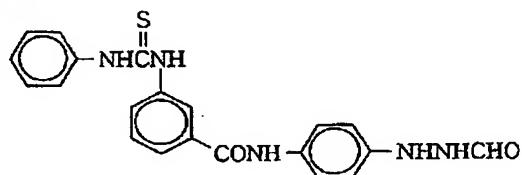
硬膜剤(4)



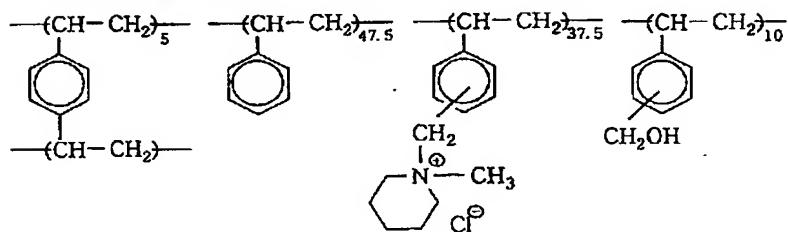
【0186】

【化46】

造核剤(1)



ポリマー媒染剤(1)



【0187】カバーシートの作成

厚さ75μmの透明な支持体上に表8に示す様な層構成
にて塗布を行いカバーシートを作成した。

【0188】

【表8】

表8 カバーシートの層構成

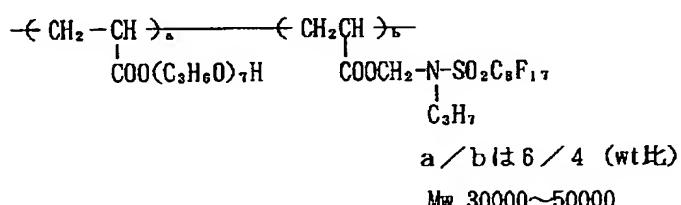
層ナンバー	層名	添 加 物	塗布量(g/m ²)
第3層	温度補償層	温度補償ポリマー(1)	0.43
		温度補償ポリマー(2)	1.20
		界面活性剤(8)	0.0024
第2層	7>7-層	セルロースアセテート (酢化度51%)	2.87
		添加剤(19)	0.20
		添加剤(20)	0.20
		硬膜剤(2)	0.35
第1層	中和層	酸ポリマー(1)	10.40
		セルロースアセテート (酢化度45%)	0.70
		硬膜剤(5)	0.049
支持体 (ライトバイピング防止用に添加剤(21)を含有し、ゼラチン 下塗りを施されたポリエチレンテレフタレート 75 μm)			
バック層	カーリング調節層	セルロースアセテート (酢化度55%)	9.10
		シリカ (平均粒径3~4 μm)	0.04

【0189】以下にカバーシート中で用いられた化合物
の化学構造式等を示す。

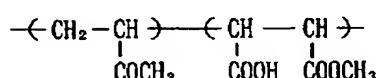
【0190】

【化47】

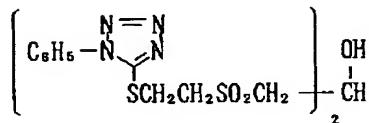
界面活性剤(8)



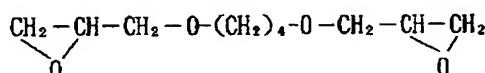
添加剤(19)



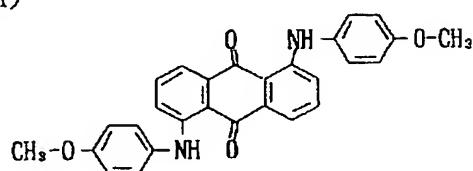
添加剤(20)



硬膜剤(5)



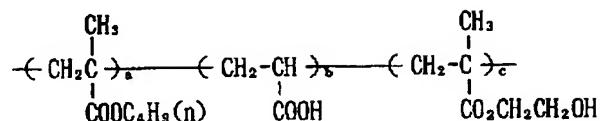
添加剤(21)



【0191】

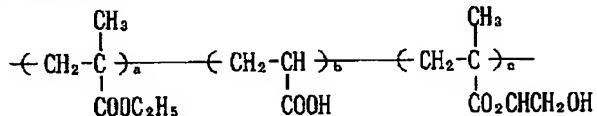
【化48】

温度補償ポリマー(1)



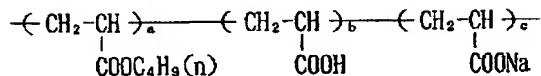
a/b/c=66.1/5.5/28.4(wt比)

温度補償ポリマー(2)



a/b/c=66.1/5.5/28.4(wt比)

酸ポリマー(1)



a/b/c=20/76/4(モル比)

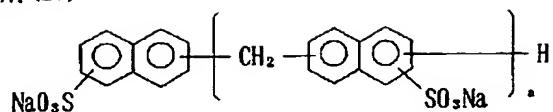
【0192】アルカリ処理組成物の処方を以下に示す。

硝酸銀	0.10 g
カーボンブラック(大日精化(株)製)	160 g
添加剤(27)	8.60 g
カルボキシメチルセルロースNa塩	58.0 g
ベンジルアルコール	2.50 g
添加剤(28)	2.10 g
亜硫酸カリウム(無水)	1.90 g
5-メチルベンゾトリアゾール	2.50 g
1-p-トリル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル -3-ピラゾリドン	7.00 g
1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル -3-ピラゾリドン	10.0 g
水酸化カリウム	56.0 g
硝酸アルミニウム	0.60 g
硝酸亜鉛	0.60 g
添加剤(29)	6.60 g
添加剤(14)	1.80 g
1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン	0.003 g

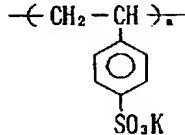
【0193】

【化49】

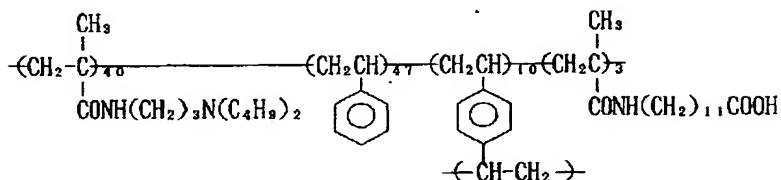
添加剤(27)



添加剤(28)



添加剤(29)



【0194】感光要素試料102～109の調製

感光要素試料101のシアン色素放出化合物(1)および(2)をそれぞれ等モルの下記表9に示すシアン放出化合物に変更した以外は同様にして感光要素試料102～109を作成した。

【0195】画像評価

前記感光要素試料を赤色単色露光を連続ウエッジを通して乳剤層側から行った後、前記カバーシートと重ね合わせ、両材料の間に前記アルカリ処理組成物を55μmの厚みになるように加圧ローラーを用いて25°Cにて処理展開し、処理後2時間経時のシアン反射濃度の最小濃度(D_m

in)、最高濃度(D_{max})、サンプルを17000luxの蛍光灯で2週間照射した後の照射前に濃度0.7を与えた露光量での濃度変化(ΔD_{0.7})、およびサンプルをオゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に24時間放置した後の、放置前に濃度0.5を与えた露光量での濃度変化(ΔD_{0.5})を測定した。また、シアンとしての色相を非常によい(○)、良い(△)、悪い(×)の3段階で評価した。結果を表9に示す。

【0196】

【表9】

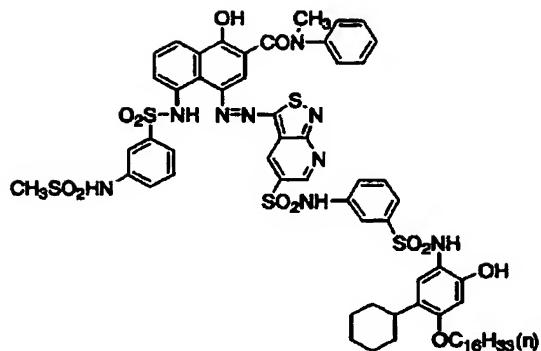
表9

感光要素試料No.	シアン色素放出化合物	D _{min}	D _{max}	ΔD _{0.7}	ΔD _{0.5}	色相	備考
101	(1)	(2)	0.25	2.40	-0.18	-0.11	○ 比較例
102	(2)	(2)	0.24	2.32	-0.22	-0.12	△ 比較例
103	(1)	(1)	0.26	2.46	-0.17	-0.10	△ 比較例
104	EXCC-1	(2)	0.25	2.25	-0.18	-0.10	○ 比較例
105	EXCC-1	EXCC-1	0.23	1.98	-0.15	-0.11	△ 比較例
106	EXCC-2	(2)	0.23	1.53	-0.14	-0.15	△ 比較例
107	CC-3	(2)	0.24	2.41	-0.14	-0.09	○ 本発明
108	CC-4	(2)	0.24	2.42	-0.14	-0.09	○ 本発明
109	CC-4	CC-4	0.25	2.44	-0.12	-0.08	○ 本発明

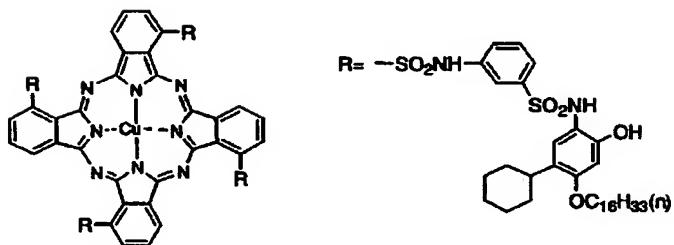
シアン色素放出化合物(1):特開平11-133563号公報に記載の例示化合物(1)
 シアン色素放出化合物(2):特開昭58-71061号公報に記載の例示化合物(11)
 EXCC-1:特開平11-125888号公報に記載の(化合物28)

【0197】

【化50】



EXCC-1



EXCC- 2

【0198】表9より本発明の色素は従来のシアノ色素と比べて同等以上の色相、光堅牢性およびオゾン耐性を有すること、および、本発明に規定するシアノ色素画像形成化合物を含有するカラー拡散転写写真感光材料は優れた発色性を示すことがわかる。

【0199】実施例2

特開平11-125888号公報に記載の実施例1で用いられている色素供与性化合物(1)の代わりに本発明のCC-4を用いた以外は特開平11-125888号公報に記載の実施例1と同様の方法で感光材料を作成したところ、従来の色材

に対し良好な色相、湿熱堅牢性、光湿熱堅牢性および発色性を示すことがわかった。

[0200]

【発明の効果】本発明の色素は、色相に優れ、かつ、光、湿熱、オゾン等に対する堅牢性に優れ、シアニン色素として好適である。また、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、上記の色素を放出する画像形成化合物を含有させてなるものであり、優れた色相、堅牢性および発色性を示し、特にカラー拡散転写写真感光材料として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.C1. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 7 D 487/04	1 4 1	C 0 7 D 487/04	1 4 1
	1 4 3		1 4 3
G 0 3 C 8/10	5 0 2	G 0 3 C 8/10	5 0 2
	5 0 4		5 0 4
	8/40	8/40	5 0 3
	5 0 3		

(51)月2003-82251 (P2003-8) 妆纈

F ターム(参考) 4C050 AA01 BB05 CC08 EE03 FF01
GG04 HH01
4C065 AA04 AA05 BB05 CC01 DD03
EE02 HH01 HH08 JJ01 JJ09
KK09 LL06 PP03

THIS PAGE BLANK (USPTO)